Dr. Stanislaus Borzuchowski.

Die Paarung der Benzilsäure mit einigen Halogenphenolen.

Die Paarung der Benzilsäure mit einigen Halogenphenolen.

Inaugural-Dissertation,

der

mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Universität Freiburg in der Schweiz

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt von

Stanislaus Borzuchowski

aus Plock.

ACAD. UNIVERSAL BIBL.

Freiburg (Schweiz)

St.-Paulus-Druckerei

—

1911

Cieniom kochanej Matki.

Vorliegende Arbeit wurde auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. A. Bistrzycki in der Zeit vom Mai 1908 bis zum März 1910 im I. Chemischen Laboratorium der Universität Freiburg in der Schweiz ausgeführt.

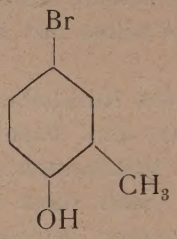
Es sei mir auch an dieser Stelle gestattet, meinem hoch verehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. A. Bistrzycki für seine liebenswürdige Anregung und Leitung dieser Arbeit, sowie für das mir stets bewiesene Wohlwollen meinen ganz besonderen und innigsten Dank auszusprechen.

EINLEITUNG.

Es ist eine längst bekannte Erscheinung, daß Kondensationen zwischen gewissen Komponenten sich nicht ausführen lassen, obschon die analogen Reaktionen mit einfacher gebauten Vertretern derselben Körperklasse keine Schwierigkeiten bieten. So gehen z. B. viele Abkömmlinge des Phenols manche Kondensationen nicht ein, welchen das Phenol selbst mit Erfolg unterworfen werden kann.

Die Gründe für dieses Ausbleiben von Reaktionen können verschiedener Art sein. Fast immer erfolgt eine Kondensation nur in bestimmten Stellungen zu gewissen Atomgruppen. Sind diese Stellungen durch irgend welche Substituenten besetzt, so ist es nicht auffällig, wenn die Reaktion nicht eintritt. Häufig aber bleibt sie auch aus, wenn jene Stellungen zwar frei sind, jedoch in ihrer Nachbarschaft Atomgruppen sich befinden, deren « sterischer » Einfluß sich in negativer Richtung geltend macht. Endlich aber sind auch zahlreiche Fälle bekannt, in denen die Anwesenheit von *negativen* Atomen oder Atomgruppen die Reaktionsfähigkeit des ganzen Moleküls mehr oder minder beeinträchtigt. Zum Beispiel sind Phenol und seine Homologen den verschiedensten Kondensationen außerordentlich leicht zugänglich ; Nitro- oder Halogenphenole unterliegen dagegen vielen Kondensationen nicht, welche die entsprechenden nitro- und halogenfreien

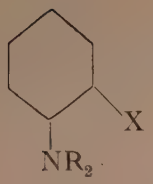
Körper mit Leichtigkeit eingehen. Man findet in der Literatur allerdings nur wenige Angaben hierüber, da ja negative Versuche gewöhnlich nicht publiziert werden; doch kann man aus der verhältnismäßigen Seltenheit von Angaben über tatsächlich durchgeführte Paarungsreaktionen mit Nitro- oder Halogenphenolen auf die verminderte Reaktionsfähigkeit des letzteren schließen. Sehr richtig sagte vor kurzem K. Auwers [1] gelegentlich eines Spezialfalles, nämlich der Lederer-Manasse'schen Reaktion (Bildung von Phenolalkoholen bei der Behandlung von Phenolen mit Formaldehyd und Natronlauge): « *Trotz vielfachen Versuchen gelang es nicht, eine Umsetzung des p-Brom-o-kresols*



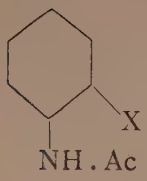
mit dem Formaldehyd zu erzielen, und ähnliche Erfahrungen wurden mit anderen halogenisierten und nitrierten Phenolen gemacht.

« *Das Ausbleiben der Reaktion in diesem und anlogen Fällen ist etwas überraschend und läßt sich nicht unter dem beliebten Begriff der sterischen Hinderung unterbringen. Man kennt allerdings zahlreiche Beispiele dafür, daß z. B. orthosubstituierte tertiäre Amine und Säureamide :*

[1] Ber. d. D. chem. Ges. **40,** 2529 und 2530 (1907).



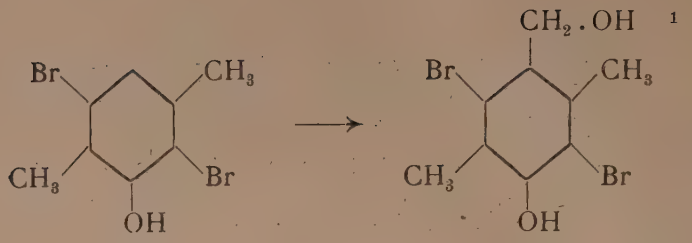
und



,

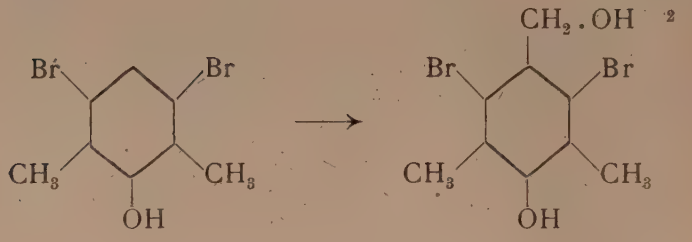
trotz unbesetzter Parastellung eine Reihe sonst glatt verlaufender Reaktionen, wie Nitrosierung, Verkuppelung mit Diazoverbindungen u. s. w., entweder gar nicht oder nur schwer einzugehen vermögen, und hat angenommen, daß dem Eintritt der Substituenten eine Addition vorausgeht, die durch die orthoständigen Substituenten erschwert oder verhindert wird. Aber diese Erklärung läßt sich auf den vorliegenden Fall nicht übertragen, da hier für einen Anlagerungsprozeß nur das mit Hydroxyl verbundene Kohlenstoffatom und sein Nachbar in Betracht kämen, eine « sterische Hinderung » durch das in Meta- und Parastellung befindliche Bromatom also schwerlich konstruiert werden kann. Auch wird die Reaktion nicht wie bei den angeführten Amidoderivaten durch jeden beliebigen Substituenten verhindert, sondern nur durch bestimmte; denn beispielsweise läßt sich das jenem Bromkresol analog konstituierte as.m-Xylenol ohne jede Schwierigkeit mit Formaldehyd kondensieren.

« Es scheint sich somit um eine spezifisch chemische Wirkung der Halogene und der Nitrogruppe zu handeln. Ob diese allen « negativen » Substituenten zukommt und auf diese beschränkt ist, läßt sich zur Zeit nicht sagen, da noch kein genügend umfangreiches, systematisch gesammeltes und gründlich geprüftes Beobachtungsmaterial vorliegt. Auch darf nicht übersehen werden, daß manche Phenolalkohole nach der Lederer-Manasse'schen Reaktion aus bromhaltigen Phenolen mit größter Leichtigkeit gewonnen werden können, denn die Reaktionen :



[1]

und



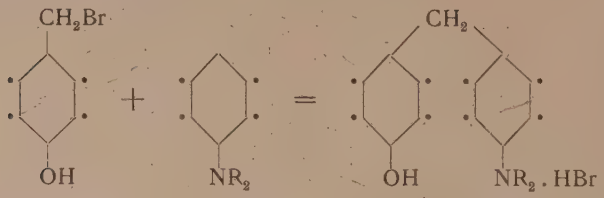
[2]

verlaufen so gut wie quantitativ [3]. »

[1] *Auwers und Baum, Ber. d. D. chem. Ges.* **29,** *2345 (1896).*

[2] *Auwers und Traun, Ber. d. D. chem. Ges.* **32,** *3315 (1899).*

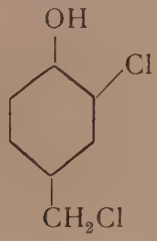
[3] *Einem ähnlichen reaktionshindernden Einfluß eines Halogenatoms bin ich gelegentlich der Untersuchungen über die Kondensation von Oxybenzylbromiden mit Dimethylanilin und analogen Basen (Ann. d. Chem.* **334,** *264 [1904]) begegnet. Während im allgemeinen die Reaktion :*



sofort eintritt und in wenigen Augenblicken das Diphenylmethanderivat in quantitativer Ausbeute liefert, kann man, wie Hr. Dr. Strecker fand, o-Bromdimethylanilin und Dibrom-p-oxypseudocumylbromid wochenlang in benzolischer Lösung

Da in der vorliegenden Arbeit Kondensationen von *Halogenphenolen* (und zwar mit Benzilsäure) geschildert werden, erscheint es angezeigt, diejenigen mir bekannt gewordenen Kondensationen zusammenzustellen, welche mit halogenierten Phenolen oder ihren Äthern ausgeführt worden sind.

An die oben erwähnte, von Auwers studierte Lederer-Manasse'sche Reaktion schließt sich ein «Verfahren zur Darstellung von Oxybenzylhaloïden aus negativ substituierten Phenolen»[1], nach welchen z. B. o-Chloroxybenzylchlorid,



aus o-Chlorphenol, konzentrierter Salzsäure, Formaldehyd und Schwelelsäure dargestellt wird.

Wie in diesem Falle ein Derivat eines Phenolalkohols entsteht, so lassen sich auch halogenierte Phenolsäuren, ausgehend vom o- oder p-Chlorphenol, darstellen und

zusammen stehen lassen oder tagelang unter Rückfluß kochen, ohne daß eine Umsetzung bemerkbar wird. o- und p-Dimethyltoluidin reagieren mit Oxybenzylbromiden in normaler Weise, wenn auch die Kondensation etwas langsamer vor sich geht, als bei dem nicht substituierten Dimethylanilin, Diäthylanilin u. s. w.

[1] D. P. 132475 Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. (1901).

zwar durch 5- bis 6-stündiges Erhitzen mit Tetrachlormethan und Kaliumhydroxyd auf 135° bis 140° [1].

Ähnlich kann man auch die Schmitt'sche Reaktion auf alle drei Monochlorphenole anwenden, wobei man zu den Chlorsalicylsäuren gelangt [2].

Ein älteres Patent [3] beschäftigt sich mit der Darstellung von Homologen des o- oder p-Chorphenols, beziehungsweise Bromphenols durch Einwirkung aliphatischer Alkohole auf die genannten Halogenphenole bei Gegenwart von Kondensationsmitteln, z. B. wasserfreiem Chlorzink. So wurde Isobutylbromphenol dargestellt, indem die Komponenten 8 bis 12 Stunden auf 190° bis 200° erhitzt wurden. [4]

Marcel Nencki und E. Stoeber [5] gelang es, Acylchloride nicht nur mit Benzol und einfachen Phenolen vermittelst Eisenchlorid zu kondensieren, sondern auch die Reaktion auf o- und p-Chlorphenol zu übertragen.

Innere Kondensationen, die durch negative Gruppen sehr erschwert, ja sogar teilweise unmöglich gemacht werden, beschreibt R. Stoermer [6] folgendermaßen: Das p- und m-Kresacetol, noch leichter das asymmetrische o-Xylenacetol,

[1] Hasse, Ber. d. D. chem. Ges. **10,** 2190 (1877).

[2] J. f. prakt. Chem. N. F. **36,** 16 (1887); vergleiche Hollemann, « Die direkte Einführung von Substituenten in den Benzolkern », Leipzig, 1910, Seite 262.

[3] D. P. 14869, Heinrich Baum (1893).

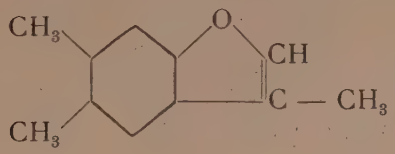
[4] Nach Seńkowski, Ber. d. D. chem. Ges. **24,** 2974 (1891), findet bei dieser Reaktion wahrscheinlich eine Umlagerung der Isobutylgruppe in das Tertiärbutylradikal statt. Vergl. auch Anschütz und Beckerhoff, ebenda **28,** 407 [1895].

[5] Ber. d. D. chem Ges. **30,** 1771 (1897).

[6] Ann. **312,** 240, 241, 242 (1900).

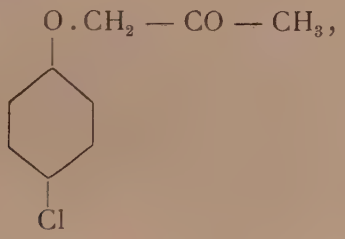
$$(CH_3)_2{}^{(1,2)}—C_6H_3—O—CH_2{}^{(4)}—CO—CH_3\ ,$$

gehen in sehr guter Ausbeute in das zugehörige Cumaron

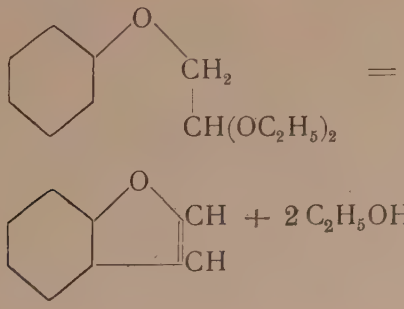


über.

Es ist dagegen bemerkenswert, daß negative Gruppen diesen Übergang stark beeinträchtigen. So ist das p-Chlorphenacetol,

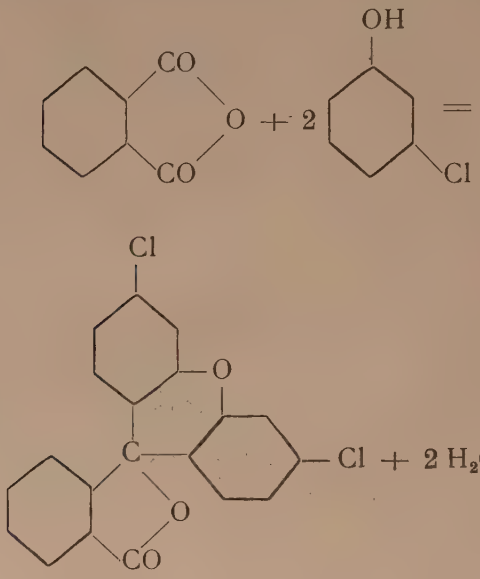


nur schwer kondensierbar, p-Nitrophenacetol überhaupt unter keinen Umständen. Mit Chlorzink und Eisessig kondensieren sich Phenoxyacetale zu den entsprechenden Cumaronen :



« Wenn in den Benzolkern aber Halogenatome oder Methoxylgruppen eintreten, so vollzieht sich der Ringschluß nur mit großen Schwierigkeiten und schlechter Ausbeute » (Stoermer).

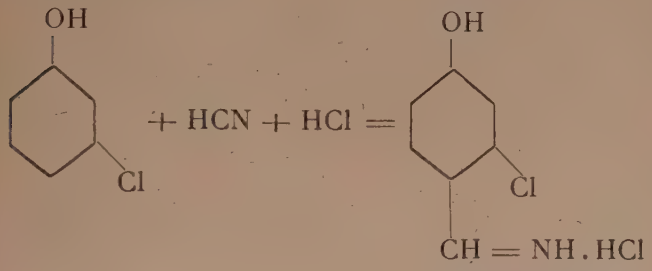
Eine technische Paarungsreaktion, bei welcher *beide* Komponenten halogeniert sein können, beschreibt das D. P. 156333 [1]. Durch Kondensation von Phthalsäureanhydrid mit m-Chlorphenol erhält man Fluoresceïnchlorid (Dichlorfluoran) :

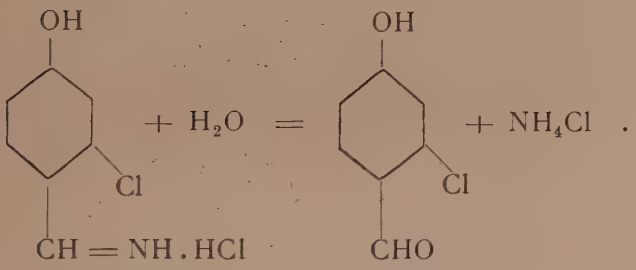


m-Chlorphenol kann in dieser Synthese durch alle Homologen vertreten werden, bei denen die Orthostellung zum Hydroxyl unbesetzt ist, ebenso das Phthalsäureanhydrid durch seine Halogenderivate.

[1] D. P. 156333. Badische Anilin- und Soda-Fabrik (1903).

Das eben erwähnte m-Chlorphenol läßt sich nach der Blausäuremethode von Gattermann in 2-Chlor-4-oxybenzaldehyd überführen, allerdings nur in einer Ausbeute von 50 % :

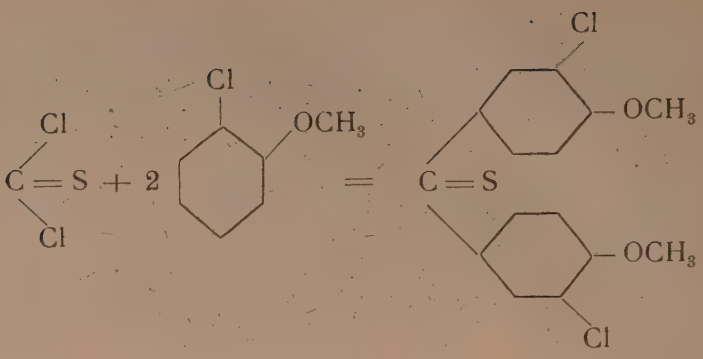




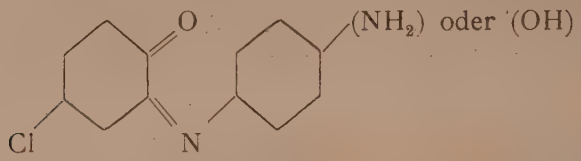
Die gleiche Reaktion läßt sich auch auf m-Bromphenol, Chlorresorcin, o- und m-Chloranisol, m-Chlor- oder Bromphenetol übertragen [1].

Demselben Autor [2] verdankt man die Kondensation von Thiophosgen mit halogenierten Phenoläthern, z. B. o-Chloranisol :

[1] Ann. **357,** 334, 335, 338, 348, 349 und 350 (1907).
[2] Gattermann, Ber. d. D. chem. Ges. **28,** 2869 (1895).



p-Chlorphenol kann durch gleichzeitige Kondensation und Oxydation zu Indophenolen führen [1]. So gelangt man zu Verbindungen von der Formel

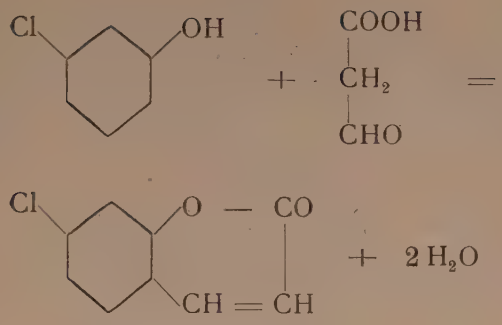


wenn man molekulare Menge von p-Chlorphenol einerseits und alkylierten p-Diaminen oder p-Aminophenolen in wäßriger Lösung mit Hilfe der bekannten Oxydationsmittel oxydiert.

Wie vor kurzem Arthur Clayton [2] gezeigt hat, lassen sich m- und p-Chlorphenol durch Kondensation mit Äpfelsäure unter Verwendung von konzentrierter Schwefelsäure in die entsprechenden Chlorcumarine überführen (dabei reagiert die Äpfelsäure als Halbaldehyd der Malonsäure) :

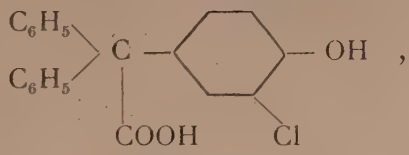
[1] D. P. 158091, Farbwerke Meister, Lucius und Brüning (1903).

[2] J. of the Chem. Society **93**, 2021, 2022 (1908).



Mit o-Chlorphenol ist die Reaktion dagegen nicht realisierbar.

Endlich ist der Kondensation von o-Chlorphenol mit Benzilsäure zu gedenken, die 1906 von Bistrzycki und v. Siemiradzki ausgeführt worden ist [1]. Dabei wurde m-Chlor-p-oxytriphenylessigsäure erhalten:



die bald darauf von Bistrzycki mit Boisseau und Wohlleben näher untersucht wurde [2]. Auch m-Chlor- und m-Bromphenol sind schon der gleichen Kondensation unterworfen worden [3]. Die hierbei entstehenden Produkte waren indessen bisher wenig eingehend untersucht worden, obschon sie in mehrfacher Hinsicht interessante Abkömmlinge erwarten ließen.

[1] Ber. d. D. chem. Ges. **39,** 65 (1906).

[2] Vergl. Wohlleben, Inaug.-Dissert. Freiburg (Schweiz), 1909, S. 64.

[3] Vergl. Wohlleben, a. a. O., S. 68, bzw. 87.

Die hier vorhandenen Lücken (vgl. die Tabelle am Schluß) auszufüllen, sowie diese Reaktion auf die anderen Halogenphenole zu übertragen, ist der Zweck der vorliegenden Arbeit. Ein systematisches Studium der Reaktion bei den verschiedenen Halogenphenolen rechtfertigt sich insbesondere dadurch, daß dieselbe in den bisher bekannten Fällen recht glatt verläuft im Gegensatz zu den meisten anderen Kondensationen mit Halogenphenolen, z. B. der oben erwähnten Bildung der Chlorcumarine, die nur in einer Ausbeute von 4,3 % (meta), bezw. 2,5 % (para) entstehen.

Die nachstehend beschriebenen Untersuchungen beziehen sich auf Produkte aus o-Chlorphenol, p-Chlorphenol, p-Bromphenol und p-Jodphenol.

EXPERIMENTELLER TEIL.

Die Ausgangsmaterialien.

Die *Benzilsäure* wurde aus Benzil nach der vortrefflichen Vorschrift von H. v. Liebig [1] mit guter Ausbeute dargestellt.

Das *o-Chlorphenol* stammte von der Firma E. de Haën in Seelze bei Hannover. Es wurde vor der Verwendung noch einer zweimaligen Destillation unterworfen. Der zwischen 172° und 174° siedende Anteil wies bei zwei Analysen nicht ganz den theoretisch berechneten Chlorgehalt auf, enthielt also wohl noch etwas Phenol [2].

I. 0,2315 g o-Chlorphenol lieferten
0,2435 g Chlorsilber.

II. 0,2778 g o-Chlorphenol lieferten
0,2930 g Chlorsilber.

Berechnet für C_6H_5OCl:	Gefunden: I.	II.
Cl 27,63 %	26,01 %	26,08 %

Dennoch wurde darauf verzichtet, dieses doppeltfraktionierte Präparat noch der sehr verlustreichen Reinigung nach den Angaben von Wohlleben zu unter-

[1] Ber. d. D. chem. Ges. **41,** 1644 (1908).
[2] Wohlleben, Ber. d. D. chem. Ges. **42,** 4370 (1909).

ziehen, weil sich zeigte, daß das aus ihm dargestellte Kondensationsprodukt mit Benzilsäure identisch war mit dem Präparat, das Wohlleben aus seinem gereinigten o-Chlorphenol bei der gleichen Reaktion erhalten hatte.

p-Chlorphenol und *p-Jodphenol* wurden von der Firma E. Merck in Darmstadt bezogen. Die etwas feuchten Krystalle des p-Chlorphenols wurden noch zwischen Filtrierpapier abgepreßt, wobei der Schmelzpunkt auf 41° stieg, während das p-Jodphenol einmal aus Wasser umkrystallisiert wurde und dann den Schmelzpunkt 93° aufwies. (Vgl. S. 70.)

Das *p-Bromphenol* von der Firma C. A. F. Kahlbaum in Berlin wurde ohne weiteres zur Kondensation gebraucht, da es den richtigen Schmelzpunkt 63° besaß.

Kondensation von Benzilsäure mit o-Chlorphenol.

Die Paarung der Benzilsäure mit o-Chlorphenol läßt sich sowohl in benzolischer Lösung mit Zinntetrachlorid nach Bistrzycki und v. Siemiradzki [1], wie auch in essigsaurer Lösung mit Hilfe von Schwefelsäure, analog der Vorschrift von Kohlhaas, durchführen. Die erstere Methode, die ihre Autoren nur kurz geschildert haben, ist von Wohlleben [2] ausführlicher beschrieben worden. Da sich jedoch die Befolgung seiner Vorschrift als ziemlich zeitraubend erwies, modifizierte ich diese ein wenig und verfuhr schließlich folgendermaßen:

8 g Benzilsäure (1 Molekül) und 4,8 g o-Chlorphenol (1 Mol.) werden in 50 ccm reinem (krystallisierbarem) Benzol gelöst, in einem mit Rückflußkühler versehenen

[1] Ber. d. D. chem. Ges. **39,** 65 (1906).
[2] Inaugural-Dissertation, Freiburg (Schweiz). 1909, S. 65.

Rundkolben auf dem Wasserbade zum Kochen gebracht, mit 4,8 ccm = 10,7 g (1 $^1/_4$ Mol.) wasserfreiem Zinntetrachlorid in kleinen Portionen versetzt und 20 Minuten im Sieden erhalten. Nach dem Erkalten der Lösung wurde sie zunächst im Scheidetrichter mit salzsäurehaltigem Wasser zwei- bis dreimal durchgeschüttelt, um das Zinntetrachlorid zu entfernen. Dann wurde die abgehobene Benzollösung mit 65° bis 75° warmer, verdünnter Sodalösung [1] geschüttelt und stehen gelassen. Binnen einigen Minuten bildeten sich *drei* Schichten: eine obere benzolische, eine mittlere wäßrige und eine untere, in der Wärme, ölige [2] (bräunliche), aus welcher sich das bereits von Bistrzycki und v. Siemiradzki erwähnte chlorfreie Nebenprodukt (0,8 g) isolieren ließ. (Vgl. S. 22.) Die *noch warme* wäßrige, etwas trübe Lösung wird ohne Verzug filtriert und das Filtrat mit verdünnter Salzsäure angesäuert. Die Chloroxysäure fällt ölig aus, erstarrt aber nach einigen Stunden zu einem gelblichen Kuchen, der abfiltriert, pulverisiert, mit Wasser gewaschen und auf Ton getrocknet wird. Die Ausbeute an roher Säure betrug 9 g, d. i. 75 % der theoretisch möglichen Menge. Die Substanz bildet, aus Benzol-Ligroïn wiederholt umkrystallisiert, farblose, langgestreckte, rhombenförmige Täfelchen vom Schmelzpunkt 189°.

Zur Darstellung des entsprechenden Carbinols (S. 27) wurde immer ein ein- bis zweimal umkrystallisiertes Produkt verwendet, dessen Schmelzpunkt allerdings noch einige Grade unter dem angegebenen lag.

[1] Es wurde eine kalt gesättigte Sodalösung verwendet, die mit ihrem doppelten Volum Wasser verdünnt war.

[2] Beim Erkalten erstarrt diese Schicht allmählich krystallinisch.

Will man die Kondensation nach Kohlhaas [1] bewerkstelligen, so empfiehlt sich folgende Vorschrift: Eine innige Mischung von 11,4 g Benzilsäure und 7 g o-Chlorphenol wird in einem Erlenmeyerkolben mit 10 ccm Eisessig übergossen, allmählich unter Eiskühlung und stetem Umrühren mit 5 ccm konzentrierter Schwefelsäure versetzt, hierauf noch etwa 1 ½ Stunden in Eiswasser und 1 bis 2 Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Die anfangs breiige, gelbe Masse wird hierbei fest und heller. Man bringt sie nun in Eiswasser, saugt den entstandenen Niederschlag ab, wäscht ihn mit Wasser aus und digeriert ihn zur Entfernung von etwa unveränderter Benzilsäure mit heißem Wasser. Das hinterbleibende hellgelbe Rohprodukt, etwa 12 g (70 % der berechneten Ausbeute), wird auf Ton getrocknet und durch Krystallisation aus Benzol-Ligroïn gereinigt.

Bei Verwendung von Zinntetrachlorid trat, wie gesagt, stets das von Bistrzycki und v. Siemiradzki bereits erwähnte Nebenprodukt vom Schmelzpunkt 229° auf, während es bei dem Schwefelsäureverfahren nicht beobachtet wurde. Die Genannten bezeichnen es als ein nicht saures Produkt, was nach meinen Beobachtungen nicht zutrifft. Es wird allerdings beim Schütteln des Benzolreaktionsgemisches mit verdünnter Sodalösung nicht (oder höchstens teilweise) aufgenommen, bleibt vielmehr, vielleicht als schwerlösliches Natriumsalz, in der dritten öligen Schicht (Seite 21). Wird diese aber abgelassen und mit 50 %-iger Essigsäure bei gewöhnlicher Temperatur verrieben, so geht sie in einen pulverigen Körper über, der, aus Benzol-Ligroïn umkrystallisiert, sich in warmer, verdünnter Sodalösung

[1] Inaugural-Dissertation, Marburg, 1905, S. 21.

löslich erweist. Von verdünnter Kalilauge wird es schon in der Kälte aufgenommen ; durch Zusatz von konzentrierter Kalilauge läßt sich ein *Kaliumsalz* abscheiden, das in Form von farblosen, flachen Prismen erhalten werden kann, wenn man das rohe Salz in wenig Wasser unter Erwärmen löst und absoluten Alkohol zufügt. Das saure Nebenprodukt selbst bildet farblose, mikroskopische Prismen, die Krystallbenzol enthalten, bei 229° schmelzen und absolut chlorfrei sind. Letzterer Umstand führte bereits Wohlleben zu der Vermutung, daß dieser Körper nicht aus dem Chlorphenol, sondern aus diesem beigemengten Phenol gebildet worden sei. In der Tat konnte er nicht mehr isoliert werden, als Wohlleben sein gereinigtes phenolfreies o-Chlorphenol zur Reaktion verwendete.

Ich habe die bei verschiedenen Kondensationen erhaltenen Präparate des Nebenproduktes nach mehrfachem Umkrystallisieren wiederholt analysiert und zwar mit folgenden Resultaten :

I. 0,2142 g Substanz gaben
0,6356 g Kohlendioxyd und
0,1037 g Wasser.

II. 0,1652 g Substanz gaben
0,4948 g Kohlendioxyd und
0,0752 g Wasser.

III. 0,1845 g Substanz gaben
0,5550 g Kohlendioxyd und
0,0826 g Wasser.

IV. 0,1900 g Substanz gaben
0,5712 g Kohlendioxyd und
0,0874 g Wasser.

Gefunden :	I.	II.	III.	IV.
C :	80,92 %	81,68 %	82,04 %	82,00 %
H :	5,37 %	5,05 %	4,97 %	5,11 %

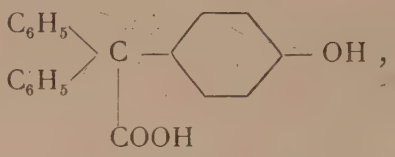
Wie man sieht, schwanken diese Werte nicht unbeträchtlich. Einen sicheren Schluß auf die Natur der Verbindung gestatten sie nicht. Auch die Analyse des Kaliumsalzes, welche 21,13 % Kalium in dem bei 100° getrockneten Produkt ergab, brachte keine Aufklärung. Der Körper wurde bisher in zu kleiner Menge erhalten, als daß eingehende Konstitutionsermittlungen möglich gewesen wären. Erwähnt sei jedoch zweierlei : Die Verbindung löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit gelber Farbe, die beim Erwärmen in Rot übergeht und zwar unter Kohlenoxydentwicklung. Die quantitative Bestimmung ergab folgendes :

0,2210 g Substanz lieferten
13,2 ccm feuchtes Kohlenoxyd bei
17,5° und 714 mm Druck.

Gefunden :

CO : 6,61 %

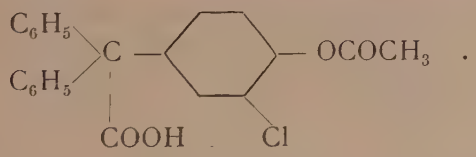
Dieses Verhalten deutet auf das Vorliegen einer tertiären Säure von einem höheren Molekulargewicht, als es die p-Oxytriphenylessigsäure,



besitzt, für die sich bei quantitativer Abspaltung der Carbonylgruppe 9,21 % Kohlenoxyd berechnet.

Ferner verdient besondere Hervorhebung der Umstand, daß das gleiche halogenfreie Nebenprodukt und zwar in etwas besserer Ausbeute auch bei der Kondensation von Benzilsäure mit reinem p-Jodphenol erhalten wurde. (Vgl. S. 68.) Hieraus folgt, im Gegensatz zu dem Befunde Wohllebens, daß die Entstehung jenes rätselhaften Körpers *nicht* auf eine Beimengung von Phenol selbst zurückgeführt werden muß; vielleicht entsteht dieses oder ein halogenfreier Abkömmling desselben erst im Laufe der Reaktion und kondensiert sich nachträglich mit Benzilsäure. Solch ein halogenfreier Abkömmling ist nach Abschluß der vorliegenden Experimentaluntersuchung durch das Deutsche Patent 233367 der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co bekannt geworden, das Diphenylendioxyd, $(C_6H_4)_2O_2$ [1], welches durch Erhitzen der Alkalisalze des o-Chlorphenols für sich oder in Lösung bei höherer Temperatur erhalten wird. Das in Rede stehende Nebenprodukt soll, wenn es in größeren Mengen vorliegt, im hiesigen Laboratorium noch weiter untersucht werden.

4-Acetoxy-3-chlortriphenylessigsäure,



Zur näheren Charakterisierung der 4-Oxy-3-chlortriphenylessigsäure wurde sie acetyliert.

2 g der Säure wurden mit 2 g frisch entwässertem,

[1] Chem. Zentrbl. **1910,** II, 349.

fein gepulvertem Natriumacetat gemischt und in einem Rundkölbchen mit so viel Essigsäureanhydrid versetzt, daß ein dicker Brei entstand.

Dieser wurde unter Schütteln einige Minuten gekocht, bis der Inhalt des Kölbchens fast ganz fest geworden war. Nach dem Erkalten wurde er einige Stunden lang mit Wasser stehen gelassen, wobei sich schließlich eine feste Masse an den Wandungen des Kölbchens abschied. Sie wurde mit Wasser gut ausgewaschen, auf Ton getrocknet und aus Äthylalkohol unter Zusatz von Wasser umkrystallisiert. So wurden mikroskopische, farblose Blättchen erhalten, die nach wiederholter Krystallisation bei 196°–197° schmolzen. Sie sind in heißem Benzol ziemlich schwer, in siedendem Alkohol leicht löslich, in kochendem Ligroïn dagegen fast unlöslich. Beim Erwärmen mit verdünnter Sodalösung geht die Verbindung klar in Lösung.

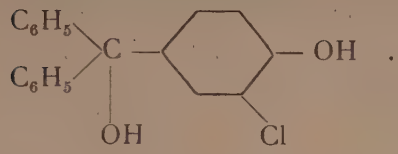
Die Chlorbestimmung der im Exsikkator über Calciumchlorid getrockneten Substanz ergab (nach Carius) folgende Zahlen:

0,1764 g Substanz lieferten
0,0661 g Silberchlorid.

Gefunden:	Berechnet für $C_{22}H_{17}O_4Cl$:
Cl: 9,26 %	9,31 %

Die Ausbeute an rohem Produkt betrug 1,8 g, die an reinem etwa 1 g.

4-Oxy-3-chlortriphenylcarbinol,



Die 4-Oxy-3-chlortriphenylessigsäure gibt, in konzentrierter Schwefelsäure gelöst, nach Bistrzycki und v. Siemiradzki[1] schon in der Kälte quantitativ Kohlenoxyd ab. Das hinterbleibende nicht flüchtige Reaktionsprodukt wurde bereits von Boisseau im hiesigen Laboratorium isoliert ; aber es gelang ihm nicht, es zu krystallisieren und in analysenreinem Zustande darzustellen. Die Versuche von Boisseau, den äußere Gründe an ihrer Weiterführung verhindert hatten, habe ich wieder aufgenommen und das entstandene Chlorcarbinol, das ohne Zweifel das interessanteste Derivat der 4-Oxy-3-chlortriphenylessigsäure vorstellt, eingehender untersucht.

4 g 4-Oxy-3-chlortriphenylessigsäure wurden mit 40 ccm konzentrierter Schwefelsäure übergossen. Es fand sofort eine starke Kohlenoxydentwicklung statt, und bei häufigem Umschütteln erhielt man schließlich eine klare, tief rote Lösung. Das Gemisch wurde nicht erwärmt, um eine eventuelle Sulfonierung zu vermeiden. Diese Lösung wurde unter Umrühren in ein Liter kaltes Wasser gegossen, wobei das Carbinol als flockiger, orangegelber Niederschlag ausfiel. Es wurde abfiltriert, mit Wasser gut gewaschen und auf Ton abgepreßt. Das Rohprodukt wurde in überschüssiger 50 %-iger Essigsäure

[1] Ber. d. D. chem. Ges. **39,** 60 (1906).

gelöst, dann so viel Wasser zugegeben, bis eine kleine Trübung eintrat, und die Lösung in einem kühlen Raume stehen gelassen. Nach mehreren Stunden schied sich ein wenig Öl aus, von welchem die Lösung einfach abgegossen wurde. Nach nochmaligem Zusatz von wenig Wasser und längerem Stehen schied sich abermals eine kleine Menge von Öl aus; so mußte das Abgießen der Lösung einige Male wiederholt werden, bis sich endlich, nach Zusatz von Wasser, zu dicken Aggregaten vereinigte, mikroskopische, sechsseitige, gelblich gefärbte Blättchen aus der Lösung abschieden. Wenn einmal die Krystallisation angefangen hat, braucht man mit dem Zusatz von Wasser nicht so vorsichtig zu sein. Um das Carbinol rein zu bekommen, muß die Krystallisation noch mehrere Male wiederholt werden. Es schmilzt, ziemlich rasch erhitzt, um 113° unter braunroter Färbung, also offenbar beginnender Umwandlung in ein Chinoïd. Mit Rücksicht auf diese chemische Veränderung ist es nicht auffallend, daß der Schmelzpunkt nicht scharf ist und einige Grade höher oder niedriger gefunden werden kann. Nach der Reinigung durch das Kaliumsalz (siehe S. 31) schmolz das Carbinol bei 123 $^1/_2$° bis 125 $^1/_2$° unter Braunfärbung (ein anderes Mal wurde der Schmelzpunkt 127–129° beobachtet); dabei tritt Wasserabspaltung ein, deutlicher wahrnehmbar erst bei 140°. (Vgl. S. 39.)

Analysen der im Vakuum über Natronkalk getrockneten Substanz:

I. 0,1736 g Substanz gaben
0,4684 g Kohlendioxyd und
0,0781 g Wasser

bei der Verbrennung mit Bleichromat und vorgelegter Silberspirale.

II. 0,1806 g Substanz gaben nach Carius 0,0810 g Silberchlorid.

	Gefunden:		Berechnet für $C_{19}H_{15}O_2Cl$:
	I.	II.	
C :	73,58 %	—	73,43 %
H :	4,99 %	—	4,83 %
Cl :	—	11,10 %	11,41 %

Die Ausbeute an Rohprodukt betrug etwa 3,5 g, nach dem Umkrystallisieren etwa 2,7 g (= 74 % der theoretischen Menge).

Der Körper ist schon in der Kälte leicht löslich in Benzol, Alkohol, Äther und Eisessig; in kochendem Ligroïn löst er sich ziemlich schwer. In kalter, verdünnter Sodalösung ist das Carbinol nur langsam und mangelhaft löslich, von verdünnter Kalilauge wird es dagegen leicht aufgenommen. Diese anfangs gelbe Lösung wird beim Stehen schnell entfärbt, eine Erscheinung, die auch beim Oxytriphenylcarbinol selbst [1] sowie einigen anderen Substitutionsprodukten desselben [2] beobachtet worden ist.

Danach wurde erwartet, daß sich aus der alkalischen Lösung eine andere Form des Carbinols isolieren lassen würde als die eben beschriebene. Das p-Oxy-triphenylcarbinol [3] oder besser noch das m-Methyl [4], oder m-

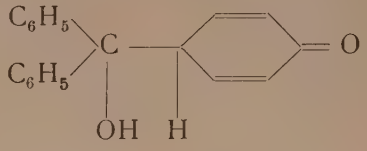
[1] Auwers und Schröter, Ber. d. D. chem. Ges. **36**, 3249 (1903).

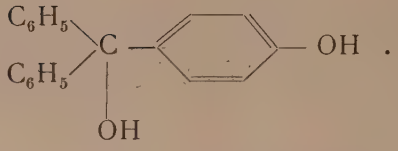
[2] Bistrzycki und Zurbriggen, ebenda, S. 3559; Tarczyński, Inaugural-Dissertation, Freiburg, Schweiz 1904, S. 35.

[3] Auwers und Schröter, Ber. d. D. chem. Ges. **36**, 3248 (1903); vergl. Bistrzycki und Herbst, ebenda, S. 3567.

[4] Bistrzycki und Herbst, ebenda, S. 3566.

Methoxyderivat [1] des letzteren lassen sich nämlich in zwei wohl definierten Formen erhalten, von denen die eine, bei der Kohlenoxydabspaltung direkt erhaltene und aus Eisessig + Wasser krystallisierte, gelblich gefärbt und wahrscheinlich chinoïd konstituiert ist (Formel I), während die andere entsteht, wenn man die erstere in Alkali löst und die alkalische Lösung mit einer schwachen Säure, am besten Kohlensäure, übersättigt. Diese zweite Form ist in ganz reinem Zustande farblos und stellt wahrscheinlich das wahre Phenolcarbinol vor (Formel II).

I. 

II. 

Beim Umkrystallisieren aus Eisessig geht II in I über. In Erwägung dieser Beobachtungen wurde nun auch in die alkalische Lösung des 4-Oxy-3-chlortriphenylcarbinols Kohlendioxyd im Überschuß eingeleitet. Es fiel ein zwar schwach, jedoch immerhin deutlich gelblich gefärbtes Produkt aus, ebenso (wenn auch nicht ganz so gut), wenn man die alkalische Lösung mit Borsäure übersättigte. Beide Niederschläge besaßen getrocknet, jedoch nicht umkrystallisiert, annähernd denselben

[1] Tarczyński, Inaugural-Dissertation, Freiburg, Schweiz 1904, S. 35 ff.

Schmelzpunkt wie das nicht mit Alkali behandelte Carbinol, während die Nebenformen der drei oben genannten Carbinole sich von ihren Isomeren im Schmelzpunkt ganz erheblich unterscheiden. Demnach war es hier nicht gelungen, eine isomere Form des Chloroxycarbinols zu isolieren.

Auch bei dem isomeren 4-Oxy-2-chlortriphenylcarbinol Wohllebens[1] ist die Darstellung einer Nebenform auf dem eben genannten Wege nicht geglückt, wenn auch Anzeichen dafür vorliegen, daß eine solche auf eine andere Weise erhalten werden kann[2].

Fügt man zu der alkalischen Lösung des Carbinols konzentrierte Kalilauge, so fällt sein Kaliumsalz schön krystallinisch aus.

Säuert man die alkalische Lösung nicht mit Borsäure (oder Kohlensäure), sondern mit starker Salzsäure an, oder fällt man eine Lösung des Carbinols in Eisessig durch Zusatz von starker Salzsäure, so scheidet sich ein tief orangerot gefärbter Niederschlag ab. Möglicherweise entsteht hierbei ein chinoïdes Chlorid, ähnlich dem chinoïden Triphenylcarbinolchlorid von Gomberg[3]. Die hier obwaltenden Verhältnisse wurden noch nicht näher untersucht, weil sie den Gegenstand späterer systematischer Forschungen bilden sollen.

Die verdünnte Lösung des Carbinols in konzentrierter Schwefelsäure ist orangerot gefärbt.

Um das Chloratom des 4-Oxy-3-chlortriphenylcarbinols durch die Amino- oder Methylgruppe zu ersetzen, wurde die Verbindung mit konzentriertem, alkoholi-

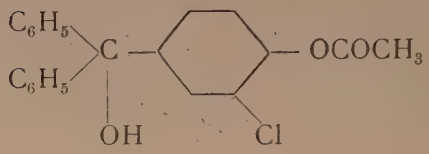
[1] Dissertation, S. 80.

[2] In beiden Fällen werden die Versuche, zu isomeren Nebenformen der Oxychlorcarbinole zu gelangen, fortgesetzt.

[3] Ann. **376,** 183 (1910); Ber. d. D. chem. Ges. **40,** 1847 (1907); **42,** 406 (1909).

schem Ammoniak, beziehungsweise mit methylalkoholischem Natriummethylat in zugeschmolzenen Röhren längere Zeit auf 170° erhitzt. Aber das Chloratom erwies sich als schwer beweglich, denn die mit Wasser durchgeschüttelte und filtrierte Lösung enthielt keine Chlorionen.

4-Acetoxy-3-chlortriphenylcarbinol,



Das für die Acetylierung verwendete Carbinol wurde zweimal aus 50-prozentiger Essigsäure umkrystallisiert. Es wurde in der üblichen (s. S. 25) Weise acetyliert. Das anfangs in Form eines dicken, gelblichen Öles erhaltene Produkt wurde nach einstündigem Stehen unter Wasser und häufigem Umschütteln fest. Es wurde abfiltriert, mit Wasser verrieben und auf Ton getrocknet.

Aus Eisessig, in dem sie in der Hitze leicht löslich ist, krystallisiert die Acetylverbindung auf Zusatz von Wasser in Form von gelblichen, mikroskopischen Prismen oder Täfelchen, die bei 144 ½°–145 ½° schmelzen. Aus Ligroïn noch einmal umkrystallisiert, wird sie fast farblos mit dem Schmelzpunkt 146°–147° erhalten. Sie ist in Benzol leicht, in kochendem Ligroïn sehr schwer löslich und krystallisiert daraus beim Erkalten in kurzen, sechsseitigen, abgestumpften Prismen. In kochendem Alkohol löst sich der Körper leicht und ist daraus krystallisierbar: mikroskopische, oft kreuzweise angeordnete, gut ausgebildete Prismen. Konzentrierte

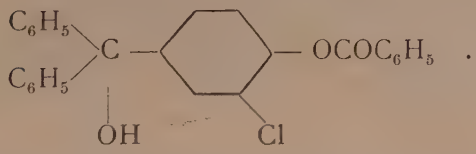
Schwefelsäure nimmt die Substanz mit orangegelber Färbung auf. Die zweimal aus Eisessig + Wasser umkrystallisierte und im Vakuum über Natronkalk getrocknete Verbindung lieferte bei der Chlorbestimmung folgende Zahlen :

0,2004 g Substanz gaben
0,0814 g Silberchlorid.

Gefunden :	Berechnet für $C_{21}H_{17}O_3Cl$:
Cl : 10,06 %	10,08 %

Die Ausbeute an Rohprodukt aus 1,5 g Carbinol betrug 1,3 g, nach einmaligem Umkrystallisieren etwa 1 g.

4-Benzoxy-3-chlortriphenylcarbinol,



Nun wurde das Carbinol nach der sogenannten Schotten-Baumann'schen Methode benzoyliert.

Eine Lösung von 1 g 4-Oxy-3-chlortriphenylcarbinol (1 Molekül) in 18 ccm 10-prozentiger Kalilauge (10 Moleküle) wird unter Kühlung mit Wasser allmählich mit 1,8 g Benzoylchlorid (4 Moleküle) versetzt und so lange durchgeschüttelt, bis der Geruch des Benzoylchlorides ganz verschwunden ist. Das Gemisch, das bis zum Ende der Reaktion alkalisch bleiben soll, wird nun verdünnt und das anfangs ölige, später fest wer-

dende Benzoylprodukt abfiltriert, mit Wasser gewaschen, auf Ton getrocknet und aus Ligroïn umkrystallisiert. So wurden weiße, zu Aggregaten vereinigte, mikroskopische Täfelchen erhalten, die nach vorherigem Erweichen bei 117°–118° schmolzen. Aus Eisessig + Wasser krystallisiert die Verbindung in weißen, sternartig angeordneten Prismen, die in kaltem Benzol und Äther sowie in kochendem Alkohol leicht löslich sind. In konzentrierter Schwefelsäure löst sie sich unter orangegelblicher Färbung.

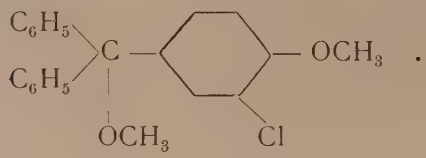
Zur Analyse wurde die Substanz im Vakuumexsikkator über Calciumchlorid getrocknet.

0,1070 g Substanz gaben
0,0654 g Silberchlorid.

Gefunden:	Berechnet für $C_{26}H_{19}O_3Cl$:
Cl : 8,21 %	8,55 %

Die Ausbeute fiel fast quantitativ aus. Aus 1 g Carbinol erhielt ich 1,2 g des rohen, oder 1 g des reinen Benzoylkörpers.

4-Methoxy-3-chlortriphenylcarbinmethyläther,



Das 4-Oxy-3-chlortriphenylcarbinol wird methyliert, indem man 1 g desselben (1 Molekül) mit 1,1 g Methyljodid (2 1/4 Moleküle) und einer Lösung von 0,4 g Ätzkali (2 Moleküle) in 5 bis 6 ccm Methylalkohol in einer

zugeschmolzenen Röhre zwei bis drei Stunden lang auf 100° erhitzt. Beim Erkalten scheiden sich gelbliche Krystalle des Methylproduktes neben Kaliumjodid aus. Dieses Krystallgemisch wird abfiltriert und durch Auswaschen mit Wasser von Kaliumjodid befreit. Die Hauptmenge des Dimethyläthers bleibt aber im methylalkoholischen Filtrat. Zu ihrer Gewinnung wurde letzteres auf dem Wasserbade zur Trockene verdampft und der Rückstand mit Wasser versetzt, wobei sich das Produkt ölig ausschied, bald aber fest wurde. Es wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen und auf Ton getrocknet, mit den vorher abfiltrierten Krystallen vereinigt, in Methylalkohol, in dem es in der Kälte leicht löslich ist, gelöst und allmählich mit Wasser versetzt. Es scheiden sich gelbliche, zu Büscheln vereinigte Prismen ab, die nach kurz vorhergehendem Erweichen, nicht sehr scharf bei 97° bis 98° schmelzen. Durch vielfaches Umkrystallisieren aus Methylalkohol + Wasser kann man das Methylprodukt nahezu farblos bekommen.

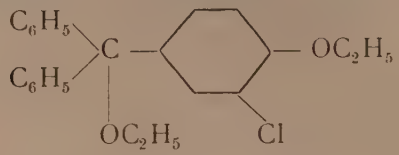
Die Ausbeute an reiner Substanz läßt leider viel zu wünschen übrig. Im besten Falle wurde aus 3 g Carbinol nur 1,6 g ganz reine Substanz erhalten, also ungefähr 50 % der theoretisch möglichen Menge. Der Körper ist schon in der Kälte leicht löslich in Benzol oder Äther, ziemlich leicht in kochendem Ligroïn ; er löst sich mit gleicher Farbe wie das Acetylprodukt auch in konzentrierter Schwefelsäure.

Die Analysensubstanz wurde im Vakuum über Chlorcalcium getrocknet. Zwei Chlorbestimmungen nach Carius lieferten folgende Zahlen :

I. 0,1610 g Substanz gaben
0,0668 g Silberchlorid.
II. 0,1562 g Substanz gaben
0,0665 g Silberchlorid.

	Gefunden :		Berechnet für $C_{21}H_{19}O_2Cl$:
	I.	II.	
Cl :	10,26 %	10,52 %	10,49 %

4-Äthoxy-3-chlortriphenylcarbinäthyläther,



Der Diäthyläther wurde analog dem Dimethyläther mittels Äthyljodid und Ätzkali dargestellt. Es wurde 1 g Carbinol (1 Molekül), 1,2 g Äthyljodid (2 1/4 Moleküle), 0,4 g Kaliumhydroxyd (2 Moleküle) und 5 bis 6 ccm Äthylalkohol in einer Einschmelzröhre bei 100° zwei bis drei Stunden lang erhitzt. Um das gebildete Äthylprodukt aus dem Reaktionsgemisch zu isolieren, verfährt man ebenso wie bei der vorher beschriebenen Methylierung. Das Rohprodukt krystallisiert aus verdünntem Alkohol in Form von farblosen, zu Büscheln vereinigten, feinen Prismen, die scharf bei 95°–95 1/2° schmelzen. Der Körper ist sehr leicht löslich in kaltem Äther oder Benzol wie auch in siedendem Alkohol.

Die im Vakuum über Calciumchlorid bis zum konstanten Gewicht getrocknete Substanz lieferte bei der Chlorbestimmung folgendes Resultat :

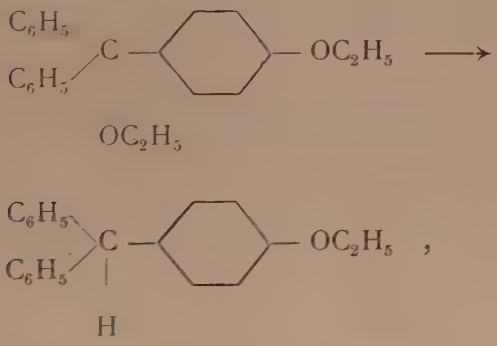
0,1607 g Substanz gaben
0,0626 g Silberchlorid.

	Gefunden :	Berechnet für $C_{23}H_{23}O_2Cl$:
Cl :	9,63 %	9,68 %

Der entsprechende Monoäthyläther (Äthoxycarbinol) müßte 10,47 % Chlor enthalten.

Die Ausbeute bei der Äthylierung des Carbinols war viel besser als bei der Methylierung. Auch ließ sich das Äthylprodukt viel leichter reinigen.

Bistrzycki und Herbst [1] geben an, daß der Diäthyläther des p-Oxytriphenylcarbinols beim Kochen mit Essigsäureanhydrid in das p-Äthoxytriphenylmethan übergehe:



eine überraschende Reaktion, die allerdings nicht mehr ohne Analogie [2] dasteht.

Der entsprechende *Dimethyl*äther zeigt dagegen die analoge Reaktion *nicht*, sondern verwandelt sich in p-Methoxytriphenyl*carbinol*. Da die Triphenylcarbinalkyläther im allgemeinen durch Säuren leicht in die

[1] Ber. d. D. chem. Ges. **35**, 3135 ff. (1902).

[2] Vergl. die Ausführungen in den Dissertationen von Seeberg (S. 55) und von Schneider (S. 14), beide Freiburg (Schweiz), 1910.

zugehörigen Carbinole übergeführt werden, so ist die Reaktion des Dimethyläthers nicht überraschend. Mit Rücksicht auf diese Feststellungen wurde nun das Verhalten des *4-Methoxy-3-chlortriphenylcarbinmethyläthers* gegen Acetanhydrid geprüft.

Zu diesem Zwecke wurde 1 g des Dimethyläthers eine halbe Stunde lang mit 5 ccm des Anhydrids gekocht und nach dem Erkalten mit Wasser versetzt. Es schied sich ein festes Produkt ab, das aus Methylalkohol + Wasser umkrystallisiert wurde. Der Schmelzpunkt desselben (97°) wie auch die physikalischen Eigenschaften deuten indessen schon darauf hin, daß der chlorierte Dimethyläther unverändert geblieben war, was die Chlorbestimmung bestätigte :

0,1560 g Substanz gaben
0,0641 g Silberchlorid.

Gefunden :	Berechnet für $C_{21}H_{19}O_2Cl$:
Cl : 10,16 %	10,49 %

Das erwartete 4-Methoxy-3-chlortriphenylcarbinol müßte 10,93 %, das Methoxymethan 11,49 % Chlor enthalten.

Nun wurde der analoge Versuch mit dem *Diäthyläther* angestellt. Das mit Essigsäureanhydrid behandelte Produkt besaß nach dem Umkrystallisieren aus Äthylalkohol + Wasser wieder den unveränderten Schmelzpunkt 95° und lieferte bei der Chlorbestimmung folgendes Resultat :

0,1678 g Substanz gaben
0,0660 g Silberchlorid.

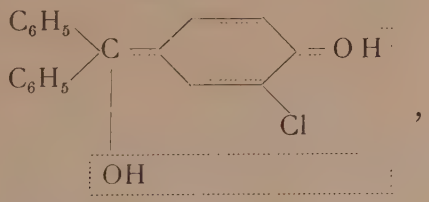
Gefunden :	Berechnet	
	für $C_{23}H_{23}O_2Cl$:	für $C_{21}H_{19}OCl$:
Cl : 9,27 %	9,68 %	10,99 %

Sonach stimmt der Chlorgehalt gleichfalls mit dem des Diäthyläthers überein.

Zur weiteren Sicherung der Identität wurden die beiden mit Essigsäureanhydrid behandelten Produkte mit den Dialkyläthern, die *nicht* mit Anhydrid gekocht worden waren, gemischt und die Schmelzpunkte der Mischungen bestimmt : sie erwiesen sich als unverändert. In beiden Fällen war also die erwartete Reaktion ausgeblieben.

Quantitative Wasserabspaltung aus 4-Oxy-3-chlortriphenylcarbinol.

Daß das vorliegende Oxychlorcarbinol beim Erhitzen unter Wasserabspaltung in das entsprechende Chinoïd übergehen würde :



war von vornherein zu erwarten. Auch deuteten die bei der Feststellung des Schmelzpunktes beobachteten Erscheinungen bereits darauf hin. Um diese Wasserabspaltung quantitativ zu bestimmen, wurde eine abgewogene Menge Carbinol in eine U-Röhre gebracht, in

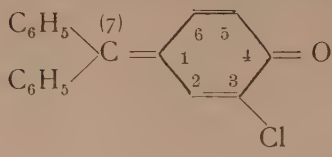
einem Schwefelsäurebade längere Zeit (etwa eine Stunde) auf 110° und schließlich bis auf 175° erhitzt, indem ein langsamer, trockener Luftstrom darüber hinstrich. Der entweichende Wasserdampf wurde in einem gewogenen Calciumchloridrohr aufgefangen.

1,0383 g Carbinol gaben
0,0609 g Wasser.

Gefunden :	Berechnet für $C_{19}H_{15}O_2Cl - H_2O$:
H_2O : 5,87 %	5,79 %

Die gefundene Wassermenge war also die äquimolekulare. (Vgl. S. 28). Das hierzu verwendete Carbinol war dreimal aus 50-prozentiger Essigsäure unter Zusatz von Wasser umkrystallisiert worden.

7.7-Diphenyl-3-chlorchinomethan [1]
(chin-m-Chlor-p-Fuchson) [2],



Die nach der Wasserabspaltung aus dem Oxychlorcarbinol hinterbleibende braunrote Schmelze wurde in siedendem, trockenem, reinem Benzol gelöst, die Lösung

[1] Benennung nach Bistrzycki und Herbst, Ber. d. D. chem. Ges. **36,** 2336 (1903). Bezifferung nach Stelzner, ebenda **43,** 3765 (1910).

[2] Benennung nach v. Baeyer und Villiger, Ber. d. D. chem. Ges. **37,** 2856 (1904).

filtriert und mit Petroläther bis zur schwachen Trübung versetzt. Läßt man die Lösung im verkorkten Kölbchen einige Zeit stehen, so scheiden sich orangegelbe, wohl ausgebildete, zu Büscheln vereinigte, flache Prismen oder Täfelchen aus, die scharf bei 162 ½° schmelzen. Aus der Mutterlauge kann man noch eine weitere Menge von Krystallen erhalten, wenn man jene im Vakuum über Paraffin [1] und Schwefelsäure zum Verdunsten bringt.

Der Körper ist bei den Siedetemperaturen in Petroläther fast unlöslich, in Alkohol schwer, in Äther und Ligroïn mit gelber, schwach grünstichiger Farbe sehr schwer löslich und krystallisiert aus letzterem beim Erkalten wieder aus und zwar in zugespitzten, meist zu Aggregaten vereinigten Täfelchen (auch Zwillingsbildungen). Makroskopisch betrachtet, erscheinen sie orangegelb, unter dem Mikroskop rein gelb. Von Benzol wird das Chinoïd schon in der Kälte gelöst; die konzentrierte Lösung ist orangegelb und benetzt die Glaswandungen mit grünlichem Schimmer.

Die Analysen der im Vakuum über Paraffin und konzentrierter Schwefelsäure getrockneten Verbindung lieferten folgende Zahlen:

I. 0,1723 g Substanz gaben
0,4916 g Kohlendioxyd und
0,0733 g Wasser

bei der Verbrennung mit Bleichromat und vorgelegter Silberspirale.

II. 0,1579 g Substanz gaben nach Carius
0,0758 g Silberchlorid.

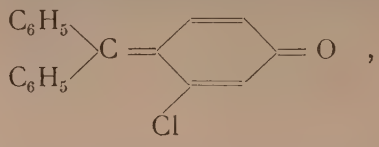
[1] Liebermann, Ber. d. D. chem. Ges. **12**, 1294 (1879).

	Gefunden :		Berechnet für $C_{19}H_{13}OCl$:
	I.	II.	
C :	77,81 %	—	77,95 %
H :	4,72 %	—	4,44 %
Cl :	—	11,87 %	12,11 %

Nach den Analysenzahlen ist nicht daran zu zweifeln, daß das gesuchte Chinoïd vorliegt [1].

Beim Kochen mit wäßriger normaler Kalilauge geht es sehr langsam in Lösung, schnell dagegen bei Zusatz von Alkohol.

Wird eine Lösung des Chinoïds in konzentrierter Schwefelsäure tropfenweise unter Umrühren und Vermeidung erheblicher Erwärmung (die eine *ölige* Fällung ergeben würde) in Wasser gegossen, so scheidet sich das oben beschriebene Carbinol, wenn auch nicht ganz rein, ab, indem also das Chinoïd hydratisiert wird. Immerhin ist die Neigung zur Wasseraufnahme bei diesem Chinoïd bei weitem weniger ausgeprägt als bei dem Isomeren



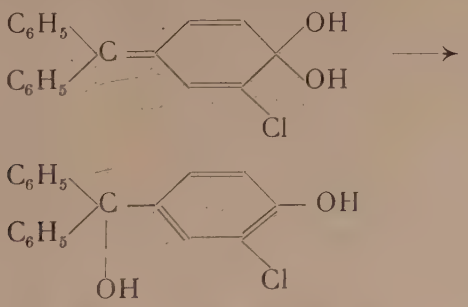
das Wohlleben [2] nicht einmal umkrystallisieren konnte, weil es sich dabei durch Aufnahme von Luftfeuchtigkeit hydratisierte. Das vorliegende m-Chlorprodukt läßt sich sogar aus Aceton unter Zugabe von

[1] In einer während der Drucklegung der vorliegenden Dissertation erschienenen Abhandlung beschreiben Staudinger und Bereza das gleiche Chinoïd, das sie in ganz anderer Weise erhalten haben (Ann. d. Chem. **380,** 273 [1911]).

[2] Inaugural-Dissertation, S. 83.

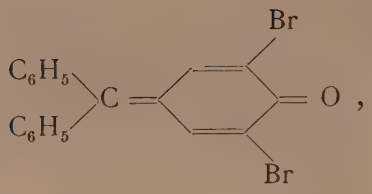
Wasser krystallisieren. Dabei bilden sich sogleich feine, schön ausgebildete, orangerote, lange Nädelchen, die, sofort abfiltriert und getrocknet, den Schmelzpunkt des Chinoïds (162 ½°) besitzen. Werden diese Krystalle jedoch nicht sogleich abfiltriert, sondern längere Zeit in Berührung mit dem wäßrigen Aceton gelassen, so verschwinden sie allmählich und gehen in ein gelbliches Öl über. Aus der heißen Lösung desselben in 50-prozentiger Essigsäure scheidet sich beim Erkalten 4-Oxy-3-chlortriphenylcarbinol von ganz besonderer Reinheit aus. Dieses Präparat schmilzt 5° höher als das Seite 28 beschriebene, nämlich bei 118°.

Wenn das in Rede stehende Chlorchinoïd also erheblich beständiger ist als das Diphenylchinomethan selbst oder als das oben erwähnte 2-Chlorisomere, so dürfte dieser Umstand auf die Anwesenheit des Chloratoms in *Ortho*stellung zum Chinoïdsauerstoff zurückzuführen sein, das die Addition von Wasser an die Gruppe CO und damit den Übergang in das Carbinol



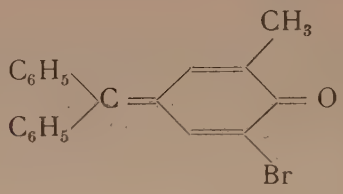
erschwert. Für diese Auffassung spricht die Beobachtung, daß das Diphenyldibromchinomethan von Bistrzycki und Herbst [1],

[1] Ber. d. D. chem. Ges. **34,** 3078; Auwers und Schröter, ebenda **36,** 3237.



noch beständiger ist und beim Eingießen seiner schwefelsauren Lösung in Wasser sich unverändert ausscheidet.

Das von Pfefferkorn[1] beschriebene Chinoïd der Formel



steht hinsichtlich seiner Beständigkeit zwischen beiden letztgenannten Chinoïden. Wird seine Lösung in konzentrierter Schwefelsäure vorsichtig in Wasser gegossen, so scheidet es sich im wesentlichen unverändert aus.

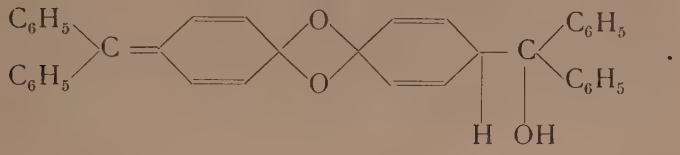
Bei der Anhydrisierung des p-Oxytriphenylcarbinols zum Chinoïd erhielten Bistrzycki und Herbst[2] ein Zwischenprodukt, das sogenannte « Semianhydrid », das aus *zwei* Molekülen Carbinol unter Abspaltung *eines* Moleküls Wasser entsteht und nach A. v. Baeyer, Villiger und Hallensleben[3] als chinhydronartiges Additionsprodukt des Chinoïds an p-Oxytriphenyl-

[1] Mitteilungen der Naturforschenden Gesellschaft in Freiburg (Schweiz), Sektion Chemie. II, 82 (1905).

[2] Ber. d. D. chem. Ges. **34,** 3075 (1901).

[3] Ber. d. D. chem. Ges. **36,** 2779 und 2793 (1903).

carbinol zu betrachten ist. Nach Bistrzycki[1] kommt ihm vielleicht folgende Konstitutionsformel zu:



Um womöglich auch im vorliegenden Falle zu einem ähnlichen Semianhydrid zu gelangen, wurde das Carbinol längere Zeit nur auf 110° erhitzt. Die hinterbliebene braune Masse wurde aus Benzol + Petroläther umkrystallisiert, wobei orangerote Krystalle vom Schmelzpunkt 162° erhalten wurden.

Die Verbrennung führte zu folgenden Resultaten:

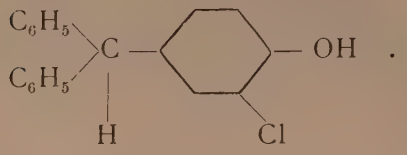
0,1751 g Substanz gaben
0,5010 g Kohlendioxyd und
0,0746 g Wasser.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{38}H_{28}O_3Cl_2$:	Berechnet für $C_{19}H_{13}OCl$:
C:	78,03 %	75,63 %	77,95 %
H:	4,73 %	4,64 %	4,44 %

Diese Analyse, wie auch die physikalischen Eigenschaften des Produktes charakterisieren es als das Chinoïd. Schon bei 110° (d. h. noch unter dem Schmelzpunkt der reinen Substanz), anhydrisiert sich also das Carbinol direkt zum Chinoïd und nicht zu einem Semianhydrid.

[1] Mitteilungen der Naturforschenden Gesellschaft in Freiburg (Schweiz), II, 67 (1905).

4-Oxy-3-chlortriphenylmethan,



Anfänglich wurde versucht, die 4-Oxy-3-chlortriphenylessigsäure durch bloßes Erhitzen unter Kohlendioxydabspaltung in den entsprechenden Methankörper überzuführen. Aber die Säure erwies sich als recht beständig: Aus einer drei Stunden lang auf 240° erhitzten Probe ließ sich eine relativ große Menge der unveränderten Säure wieder isolieren. Ein weiterer Versuch, das 4-Oxy-3-chlortriphenylcarbinol mit geraspeltem Zink oder Zinkstaub und Eisessig oder 80-prozentiger Essigsäure zum Methanderivat zu reduzieren, gab auch ein unbefriedigendes Resultat.

Leicht dagegen verläuft die Reduktion des Chinoïds. 1 g desselben wurde in 10 ccm Eisessig gelöst und mit 2 g geraspeltem Zink in einem mit Rückflußkühler versehenen Rundkölbchen auf dem Sandbade so lange gekocht, bis eine völlige Entfärbung der Lösung eingetreten war. Hierauf wurde die Flüssigkeit von dem ungelösten Zink abgelassen und die Hauptmenge des Eisessigs weggekocht. Fügte man nun konzentrierte Kalilauge hinzu, so schied sich sogleich ein weißlicher Niederschlag ab, das Kaliumsalz des 4-Oxy-3-chlortriphenylmethans. Die Flüssigkeit wurde davon abgegossen, das Salz in etwas Wasser gelöst und durch Einleiten von Kohlendioxyd zersetzt. Der so erhaltene rohe Methankörper krystallisiert aus Eisessig + Wasser in Form von farblosen, mikroskopischen, flachen Pris-

men, die bei 72° schmelzen. Sie sind schon in der Kälte in Benzol, Alkohol, Äther sehr leicht löslich, leicht auch in kochendem Ligroïn. Die zur Analyse bestimmte Probe wurde zweimal aus Eisessig + Wasser umkrystallisiert und im Vakuum über Natronkalk getrocknet. Sie färbte beim Zerreiben mit konzentrierter Schwefelsäure diese nicht gelb, was beweist, daß sie kein Carbinol mehr enthielt.

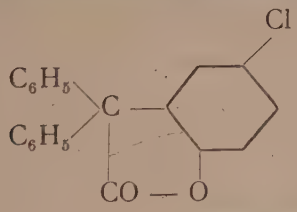
Die Verbrennung wurde mit Bleichromat und vorgelegter Silberspirale ausgeführt.

0,1768 g Substanz gaben
0,5026 g Kohlendioxyd und
0,0870 g Wasser.

Gefunden :	Berechnet für $C_{19}H_{15}OCl$:
C : 77,53 %	77,42 %
H : 5,46 %	5,09 %

Nun wurde die Kondensation mit p-Chlorphenol in Angriff genommen. Die mit dem m-Isomeren hat Wohlleben bereits untersucht. (Vgl. die Tabelle am Schlusse.)

Kondensation von Benzilsäure mit p-Clorphenol : 2-Oxy-5-chlortriphenylessigsäurelacton,



Eine Mischung von 4,5 g Benzilsäure (1 Molekül), 2,5 g p-Chlorphenol (1 Mol.) und 40 ccm Benzol wurden in einem mit Rückflußkühler versehenen Rundkolben

auf dem Wasserbade zum Sieden gebracht, wobei vollständige Lösung eintrat. Jetzt wurden tropfenweise 7 g ($1\,^1/_4$ Moleküle) Zinntetrachlorid hinzugegeben. Unter Aufschäumen trat eine Reaktion ein, indem das Gemisch bald eine gelbliche, dann rötliche und endlich tief braune Farbe annahm. Die Lösung wurde noch etwa 20 Minuten im Kochen gehalten, dann erkalten gelassen, in einen Scheidetrichter gegossen und mit drei- bis viermal erneuerter, sehr verdünnter Salzsäure kräftig durchgeschüttelt. Nun wurde die Benzolschicht wiederholt mit verdünnter Natriumcarbonatlösung ausgeschüttelt, über geschmolzenem Calciumchlorid getrocknet, in eine Schale filtriert und verdunsten gelassen. Hierbei hinterblieb eine gelbliche, feste, krystallinische Masse. Sie wurde auf porösen Ton gestrichen, um eine geringe Menge öliger Verunreinigungen zu entfernen, und aus Äthylalkohol + Wasser umkrystallisiert, wobei sie sich in Form von flachen, oft tafelartig ausgebildeten Prismen ausschied, die nach kurz vorhergehendem Erweichen bei 118°–121° schmolzen. Auch aus Eisessig + Wasser krystallisiert das Rohprodukt und zwar in schön ausgebildeten, farblosen Rhomboedern. Sie sind leicht löslich in kaltem Benzol oder Äther sowie in heißem Ligroïn, aus dem die Verbindung gleichfalls krystallisiert werden kann. Das Lacton löst sich, mit verdünnter wäßriger Kalilauge gekocht, langsam, rasch nach Zusatz von etwas Alkohol.

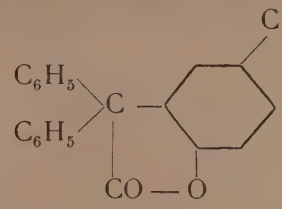
Die Analysensubstanz wurde einmal aus Äthylalkohol + Wasser und ein zweites Mal aus Eisessig + Wasser umkrystallisiert und im Vakuum getrocknet.

Eine Chlorbestimmung nach Carius führte zu folgenden Zahlen:

0,1920 g Substanz gaben
0,0838 g Silberchlorid.

Gefunden :	Berechnet für $C_{20}H_{13}O_2Cl$:
Cl : 10,80 %	11,06 %

Diese Analysenzahlen entsprechen dem gesuchten 2-Oxy-5-chlortriphenylessigsäurelacton,



Die Ausbeute an Rohprodukt betrug 1,8 g, das ist nur ungefähr 30 % der theoretisch möglichen Menge.

Diese mangelhafte Ausbeute läßt sich damit erklären, daß die Kondensation nicht ausschließlich auf die erwartete Weise stattgefunden hat, sondern daß noch ein *Nebenprodukt* gebildet worden ist. Dasselbe fällt in beträchtlicher Menge (ungefähr 1,7 g) aus, wenn die Natriumcarbonatlösung, mit welcher das Reaktionsgemisch ausgeschüttelt worden ist, mit verdünnter Salzsäure angesäuert wird. Es stellt ein weißes, *chlorfreies* Produkt vor, das sich sehr schwer aus Alkohol + Wasser oder Eisessig + Wasser krystallisieren läßt. Eine mehrmals umkrystallisierte Probe schmolz noch ganz unscharf zwischen 240° und 250°. Wegen der großen Schwierigkeiten, dieses Nebenprodukt zu reinigen, wurde auf seine nähere Untersuchung vorläufig verzichtet.

Kohlenoxydabspaltung.

Die Triphenylessigsäure und ihre Substitutionsprodukte, z. B. die p-Oxytriphenylessigsäure spalten beim Lösen in konzentrierter Schwefelsäure sehr leicht und

quantitativ Kohlenoxyd ab[1]. Die *Lactone* der entsprechenden o-Oxysäuren liefern dagegen weniger als die Hälfte der molekularen Menge an Kohlenoxyd und dieses erst bei höherer Temperatur[2]. Um festzustellen, ob und wie diese Reaktion beeinflußt wird, wenn in das o-Oxytriphenylessigsäurelacton ein negativer Substituent eingetreten ist, wurde das eben beschriebene Lacton in dieser Richtung untersucht.

Die quantitative Kohlenoxydabspaltung wurde in dem dazu konstruierten, nebenstehend abgebildeten Apparate von Bistrzycki und v. Siemiradzki[3] in der schon oft beschriebenen Weise ausgeführt.

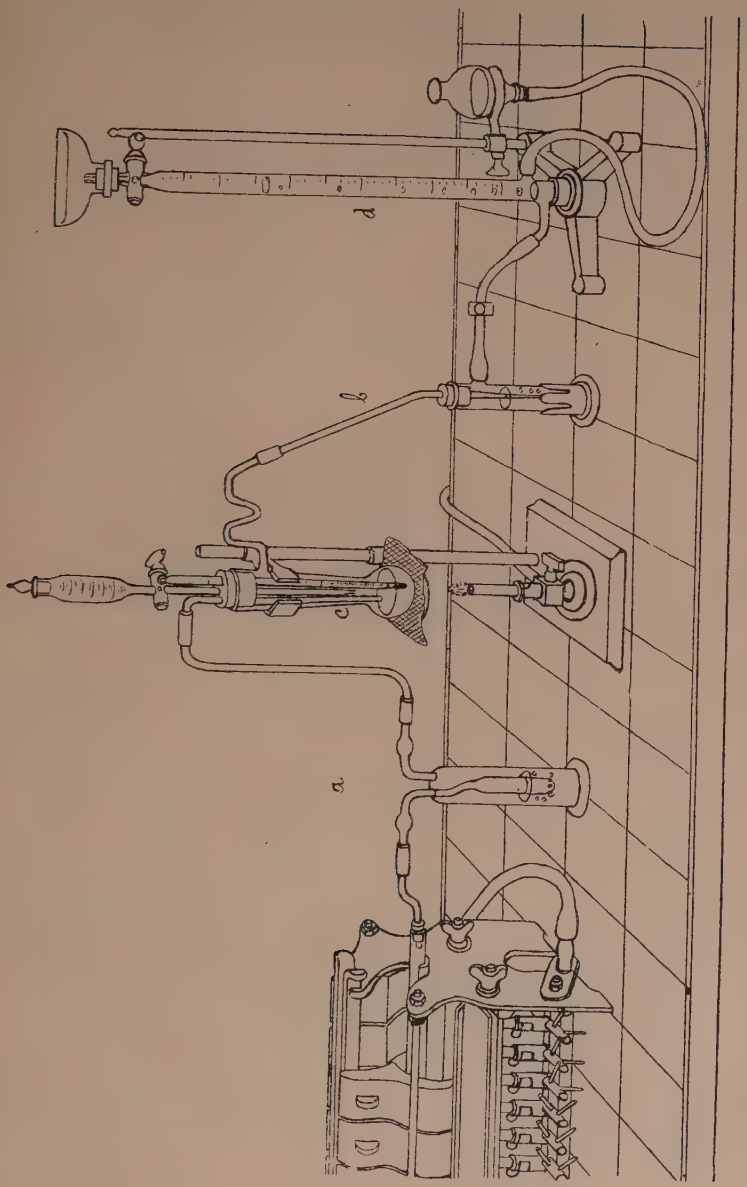
Das Lacton färbt sich bei Zusatz von Schwefelsäure rötlich. Bei 100° löst es sich ganz auf, indem die Lösung viel dunkler wird. Bei dieser Temperatur beginnt Kohlenoxyd sich abzuspalten. Allmählich wurde bis auf 200° erhitzt und zwar so lange, bis keine Zunahme des aufgefangenen Kohlenoxyds mehr zu beobachten war.

0,2286 g Substanz gaben nach Abzug der beigemengten Luft
5,1 ccm feuchtes Kohlenoxyd bei
14° und 701 mm Druck.

Gefunden :	Berechnet für $C_{20}H_{13}O_2Cl - CO$:
CO : 2,43 %	8,73 %

Wie man sieht, verläuft bei diesem Lacton die Entcarbonylierung etwa in dem gleichen Maße wie bei dem

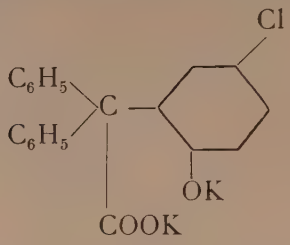
[1] Vergl. hierüber z. B. : Ber. d. D. chem. Ges. **38,** 839 (1905) Anm. 1.
[2] Bistrzycki und v. Siemiradzki, ebenda **39,** 61 (1906).
[3] Ebenda, S. 53.


d
b
a

p-Kresyldiphenylessigsäure-Lacton [1], das 2,47 % CO (statt 9,33 %) ergeben hatte.

Aufspaltung des Lactons:

2-Oxy-5-chlortriphenylessigsaures Kalium,



Das 2-Oxy-5-chlortriphenylessigsäurelacton wurde nun in einem mit Rückflußkühler versehenen Rundkolben mit verdünnter, wäßrig-alkoholischer Kalilauge (ein Raumteil ca. 20-prozentige wäßrige Kalilauge und ein Raumteil Äthylalkohol) versetzt und auf einem Wasserbade so lange gekocht, bis vollständige Lösung eintrat. Die noch heiße Flüssigkeit wurde durch ein gehärtetes Filter in einen größeren Erlenmeyerkolben filtriert und mit konzentrierter (33-prozentiger) wäßriger Kalilauge bis zur starken Trübung versetzt. Sogleich setzten sich farblose Nädelchen ab, die einen dicken, etwas gelblichen Brei bildeten. Nach einiger Zeit wurde noch etwas von der konzentrierten Kalilauge zugesetzt, um das noch in Lösung gebliebene Kaliumsalz vollständig auszusalzen. Nach einigen Stunden wurde der Krystallbrei auf einem gehärteten Filter scharf abgesaugt, mit wenig Wasser, dann mit Alkohol

[1] Bistrzycki und v. Siemiradzki, Ber. d. D. chem. Ges. **93,** 61 (1906).

ausgewaschen und auf staubfrei geriebenem porösem Ton gut abgepreßt. Zur Reinigung für die Analyse wurde eine Probe des Salzes in wenig Wasser gelöst und ein bis zwei Tropfen Kaliumcarbonatlösung zugesetzt. Nach längerem Stehen der Lösung scheiden sich farblose, zu Büscheln vereinigte Prismen aus, welche an der Luft bis zum konstanten Gewicht getrocknet wurden. Um das Krystallwasser zu bestimmen, wurde eine abgewogene Menge der so vorbereiteten Substanz in einem Tiegel bei 110° bis zum konstanten Gewicht getrocknet. Der Rückstand wurde durch wiederholtes Abrauchen mit konzentrierter Schwefelsäure in Kaliumsulfat verwandelt.

I. 0,2390 g Substanz verloren beim Trocknen
0,0312 g an Gewicht und gaben
0,0813 g Kaliumsulfat.

II. 0,2428 g Substanz verloren beim Trocknen
0,0318 g an Gewicht und gaben
0,0830 g Kaliumsulfat.

	Gefunden:		Berechnet
	I.	II.	für $C_{20}H_{13}O_3K_2Cl + 3^1/_2\ H_2O$:
K :	15,28 %	15,36 %	16,35 %
H_2O:	13,06 %	13,09 %	13,10 %

Wenn auch die für Kalium gefundenen Zahlen nicht befriedigend stimmen, so lassen sie doch erkennen, daß ein *Di*kaliumsalz vorliegt; vermutlich hat dasselbe infolge einer partiellen Hydrolyse (beim Umkrystallisieren) etwas Kalium abgegeben. Um diese Hydrolyse womöglich einzuschränken, wurde eine zweite Probe des Salzes in wenig Wasser gelöst und durch Zusatz

von reiner konzentrierter Kalilauge wieder ausgefällt. Die so erhaltenen Kryställchen wurden auf einem gehärteten Filter scharf abgesaugt, mit Alkohol und hierauf mit wenig Wasser gewaschen und zuerst im Exsikkator und schließlich bei 100° bis zum konstanten Gewicht getrocknet.

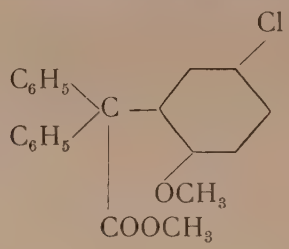
Die Analyse führte jetzt zu folgenden Zahlen:

0,2207 g Substanz gaben
0,0885 g Kaliumsulfat.

Gefunden:	Berechnet für $C_{20}H_{13}O_3K_2Cl$:
K: 18,01 %	18,88 %

Diesmal stimmt die gefundene Analysenzahl mit der theoretisch berechneten etwas besser überein, läßt aber, wie man sieht, auch noch zu wünschen übrig.

2-Methoxy-5-chlortriphenylessigsäuremethylester,



Das Dikaliumsalz diente zur Gewinunng der entsprechenden Dimethylverbindung, die mit Hilfe von Dimethylsulfat dargestellt wurde in Anlehnung an eine Vorschrift von Hans von Liebig[1] für die Methy-

[1] Ann. der Chem. **360,** 221 (1908).

lierung des Dikaliumsalzes aus 9-Phenyl-2-oxyanthranol-3-diphenylmethancarbonsäurelacton.

4,6 g des krystallwasserhaltigen Dikaliumsalzes wurden mit 30 ccm Wasser und 40 g 33-prozentiger Kalilauge in einem Rundkolben auf dem siedenden Wasserbade erwärmt und allmählich unter öfterem Umschütteln 20 g Dimethylsulfat, welches ebenfalls die Temperatur des Wasserbades angenommen hatte, zugegeben. Nach Beendigung der Reaktion wurde die Mischung noch einige Zeit in gleicher Weise weitererhitzt, um den gebildeten Alkohol zu verjagen, dann mit Wasser verdünnt und der ausgeschiedene Dimethylkörper abfiltriert. Das Rohprodukt (2 g) krystallisiert aus Methylalkohol + Wasser in farblosen, mikroskopischen, oft sternartig angeordneten Prismen, die scharf bei 147° bis 148° schmelzen.

Die im Vakuum über Calciumchlorid getrocknete Verbindung lieferte bei der Chlorbestimmung das folgende Resultat:

0,1808 g Substanz gaben
0,0714 g Silberchlorid.

Gefunden:	Berechnet für $C_{22}H_{19}O_3Cl$:
Cl : 9,76 %	9,69 %

Hiernach liegt das gewünschte Dimethylderivat, ein Methoxymethylester, vor. Ein Monomethylkörper hätte 10,05 % Chlor erfordert.

Das Dimethylprodukt ist in der Kälte leicht löslich in Benzol, weniger in Äther. Aus Ligroïn, in dem es beim Kochen ziemlich löslich ist, kann es gut krystallisiert erhalten werden (zu Büscheln vereinigte, mikroskopische Prismen). In verdünnter Natronlauge ist die

Verbindung selbst beim Anwärmen unlöslich, was die Dimethylierung bestätigt. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure zeigt, wenn sie nicht allzu verdünnt ist, im durchfallenden Licht eine bräunlich-violette Färbung, im reflektierten Licht erscheint sie intensiv grün; letztere Färbung weist auch eine Lösung in konzentrierter Schwefelsäure auf, die nur äußerst wenig Substanz enthält.

Quantitative Kohlenoxydabspaltung.

Im Gegensatz zu dem Lacton spaltet das daraus gewonnene Dimethylprodukt quantitativ Kohlenoxyd ab. Die Hauptmenge desselben entwickelt sich bei Zimmertemperatur. Um die Reaktion zu beschleunigen und zu vervollständigen, wurde die schwefelsaure Lösung langsam bis auf 55° erhitzt.

0,2136 g Substanz gaben nach Abzug der beigemengten Luft
14,5 ccm feuchtes Kohlenoxyd bei
16,5° und 714 mm Druck.

Gefunden :	Berechnet für $C_{22}H_{19}O_3Cl - CO$:
CO : 7,44 %	7,63 %

2-Methoxy-5-chlortriphenylcarbinol.

Um das nach der Kohlenoxydabspaltung hinterbleibende, nicht flüchtige Produkt näher zu untersuchen, wurden 2 g des 2-Methoxy-5-chlortriphenylessigsäuremethylesters mit 20 ccm konzentrierter Schwefelsäure übergossen und unter Umschütteln einige Stunden stehen gelassen, bis auch beim Um-

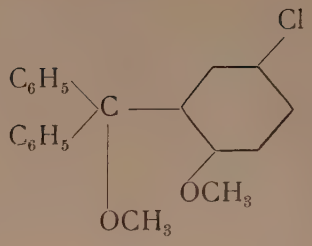
schwenken keine Gasentwicklung mehr bemerkbar war. Die tief *grüne*, klare Lösung wurde nun allmählich in ungefähr 200 ccm destilliertes Wasser gegossen. Sofort fiel ein schneeweißer, flockiger Niederschlag aus, der abfiltriert, gut mit Wasser ausgewaschen und auf Ton getrocknet wurde. Er wog 1,6 g und krystallisierte aus Methylalkohol in kurzen, farblosen Prismen, aus Ligroïn in Form von langen Nadeln, die nach kurz vorhergehendem Erweichen bei 121°–122° schmolzen.

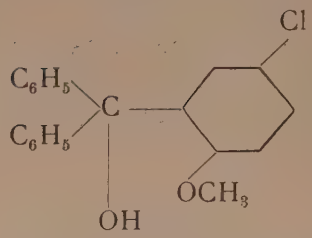
Zur Analyse wurde das Produkt einige Male aus Ligroïn umkrystallisiert und im Vakuum über Paraffin getrocknet.

0,1694 g Substanz gaben
0,4610 g Kohlendioxyd und
0,0870 g Wasser.

	Gefunden :	Berechnet für $C_{21}H_{19}O_2Cl$:	Berechnet und für $C_{20}H_{17}O_2Cl$:
C :	74,22 %	74,56 %	74,07 %
H :	5,71 %	5,62 %	5,24 %

Diese Analyse, die aus Mangel an dem ziemlich schwer zugänglichen Material leider nicht wiederholt werden konnte, gibt über die Natur des vorliegenden Körpers keinen sicheren Aufschluß. Es fragt sich nämlich, ob der Ester bei der niedrigen Reaktionstemperatur eine bloße Entcarbonylierung erlitten hat und in den entsprechenden Carbinoläther von der Formel I übergegangen ist, oder ob an Stelle des letzteren das entsprechende Carbinol selbst von der Formel II entstanden ist.

I. 

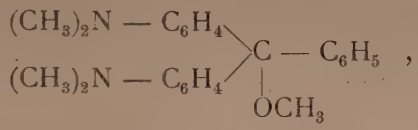
II. 

Obschon die erhaltenen Analysenzahlen auf die Formel I besser als auf II stimmen, dürfte die letztere doch die zutreffende sein. Bezüglich der Analyse sei bemerkt, daß sie, da mit Bleichromat ausgeführt, leicht ein kleines Plus an Kohlenstoff und Wasserstoff ergeben kann.

Wichtiger aber als Stütze der Formel II sind Angaben der Literatur über die Unbeständigkeit von Äthern des Triphenylcarbinols selbst und von Substitutionsprodukten desselben gegenüber sauren Reagentien. So geben Herzig und Wengraf[1] an, daß der Äthyläther des Triphenylcarbinols bei $^1/_4$-stündigem Kochen mit wäßriger 6-prozentiger Salzsäure in Triphenylcarbinol überging, desgleichen auch bei der Behandlung mit siedendem Essigsäureanhydrid und nachherigem Kochen mit Wasser.

[1] Monatsh. f. Chem. **22,** 611 (1901). Vergl. auch Allen und Kölliker, Ann. der Chem. **227,** 116 (1885), sowie Gomberg, Ber. d. D. chem. Ges. **35,** 1834 (1902).

Der Methyläther der Malachitgrünbase,

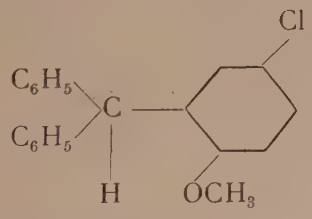


ist nach O. Fischer gegen saure Dämpfe überaus empfindlich, so daß es sich empfiehlt ihn im Vakuumexsikkator nicht über konzentrierter Schwefelsäure, sondern über Ätzkali zu trocknen. Eisessig oder andere Säuren spalten die Methoxygruppe sofort ab unter Bildung von Malachitgrünsalzen [1].

Man kann daher wohl vermuten, daß auch im vorliegenden Falle statt eines Äthers der Formel I das Carbinol II entstanden ist.

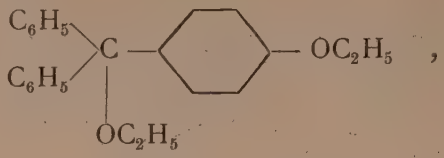
Mit dieser Annahme stimmt, was besonders hervorzuheben ist, der Befund bei dem Dimethyläther der entsprechenden *Brom*oxysäure (S. 65), welche beim Lösen in konzentrierter Schwefelsäure ein Produkt ergibt, das gleichfalls als Monomethyläther eines Oxycarbinols zu betrachten ist. In letzterem Falle gestatten die Analysenzahlen eine Entscheidung zwischen den beiden Möglichkeiten (Mono- oder Dimethyläther) mit größerer Sicherheit.

Mit aller Bestimmtheit aber läßt sich sagen, daß nicht etwa das entsprechende Methanderivat der Formel III

III. 

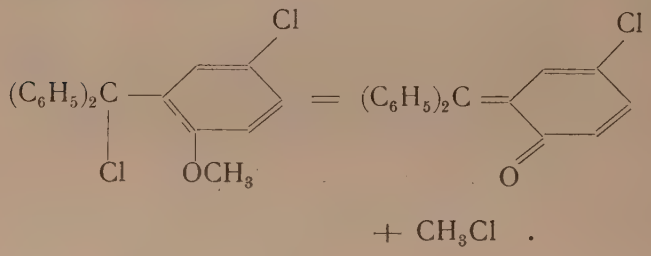
[1] Ber. d. D. chem. Ges. **33,** 3356 (1900).

vorliegt, dessen Bildung auch in Betracht gezogen werden konnte mit Rücksicht auf den Befund von Bistrzycki und Herbst[1], die beim Kochen von p-Äthoxytriphenylcarbinäthyläther,



mit Essigsäureanhydrid oder Eisessig, oder Acetylchlorid Äthoxytriphenylmethan erhalten hatten. (S. 37).

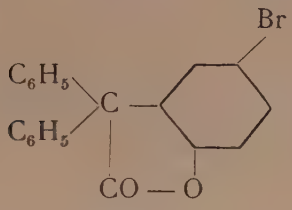
Der erwähnte Mangel an Material verhinderte *bisher* den Versuch, das vorliegende Methoxy-chlor-carbinol in das entsprechende Chlorid und dieses durch Abspaltung von Methylchlorid *womöglich* in ein Chlor-*ortho*-fuchson überzuführen :



Doch wird dieses Ziel für spätere Versuche im Auge behalten.

[1] Ber. d. D. chem. Ges. **35,** 3135 (1902).

Kondensation von Benzilsäure mit p-Bromphenol: 2-Oxy-5-bromtriphenylessigsäurelacton,



Ähnlich wie das p-Chlorphenol kondensiert sich auch das p-Bromphenol mit Benzilsäure.

4,5 g Benzilsäure (1 Molekül) wurden in der auf Seite 47 beschriebenen Weise mit 3,5 g p-Bromphenol (1 Molekül) mittels 7 g wasserfreiem Zinntetrachlorid (1 $^1/_4$ Moleküle) in 40 ccm Benzol kondensiert. Das anfangs farblose Gemisch färbte sich allmählich gelb, orange und endlich tief rot. Nach dem Erkalten wurde es in der Seite 48 ausführlich geschilderten Art, weiter verarbeitet. Beim schließlichen Verdunsten der Benzolschicht in einer Schale scheidet sich das Rohprodukt in Form von gelb gefärbten, großen Krystallen aus. Auf Ton abgepreßt und aus Eisessig + Wasser umkrystallisiert, bildet es kleine, flache, farblose Prismen, die infolge paralleler Verwachsung oft gestreift erscheinen und scharf bei 130°–131° schmelzen. Aus Äthylalkohol + Wasser krystallisiert der Körper in eigentümlich gestreiften Krystallen von rhombenförmigem Umriß.

Die Analysensubstanz wurde zweimal aus Eisessig + Wasser umkrystallisiert und im Vakuum über Natronkalk getrocknet.

0,1923 g Substanz lieferten nach Carius
0,0994 g Silberbromid.

Gefunden :	Berechnet für $C_{20}H_{13}O_2Br$:
Br : 22,00 %	21,91 %

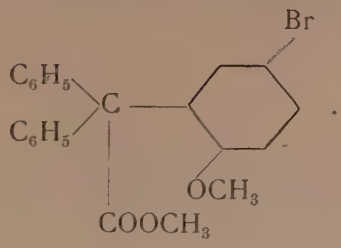
Dieser Bromgehalt entspricht dem erwarteten 2-Oxy-5-bromtriphenylessigsäurelacton.

Es ist bei Zimmertemperatur in Äther oder Benzol, beim Kochen auch in Ligroïn leicht löslich. Von siedendem gewöhnlichem Alkohol wurde es ziemlich leicht aufgenommen. In konzentrierter Schwefelsäure ist es bei gewöhnlicher Temperatur nur wenig löslich und färbt jene selbst beim gelinden Anwärmen nicht ; erst bei stärkerem Erhitzen nimmt die Lösung einen grünlichgelben Ton an.

Die Ausbeute an Rohprodukt betrug 2 g, also nur ungefähr 30 % der theoretisch möglichen Menge. Auch hier bildete sich nämlich ein halogenfreies *Nebenprodukt*, das beim Ansäuern der Natriumcarbonatlösung, mit welcher das Reaktionsgemisch ausgewaschen worden war, als rötlicher Niederschlag (ungefähr 1,9 g) ausfiel. Derselbe läßt sich aus Alkohol + Wasser oder Eisessig + Wasser schwer krystallisieren und schmilzt sehr unscharf zwischen 240° und 250°.

Wahrscheinlich ist er identisch mit dem Nebenprodukt, das bei der Kondensation von Benzilsäure mit p-Chlorphenol isoliert wurde.

2-Methoxy-5-bromtriphenylessigsäuremethylester,



Zur Aufspaltung des Lactonringes wurde das 2-Oxy-5-bromtriphenylessigsäurelacton in der auf Seite 52 beschriebenen Weise mit verdünnter alkoholischer Kalilauge erhitzt. Aus der entstandenen Lösung wurde durch Zusatz von konzentrierter Kalilauge das Kaliumsalz in Form von farblosen Prismen ausgefällt.

Das so erhaltene Salz wurde nun in das entsprechende Dimethylderivat übergeführt, indem 5 g des Salzes, 30 ccm Wasser und 40 g 33-prozentiger Kalilauge in einem Rundkolben auf einem siedenden Wasserbade erwärmt und mit 20 g warmen Dimethylsulfat versetzt wurden.

Das Rohprodukt, das in einer Menge von ungefähr 3 g erhalten wurde, krystallisiert aus Methylalkohol + Wasser in kleinen glänzenden, farblosen, sechsseitigen Prismen, die scharf bei 159°–160° schmelzen.

Aus Aceton + Wasser wird die Verbindung auch gut krystallisiert erhalten als mikroskopische, relativ lange, abgestumpfte Prismen.

Die im Vakuum über Caliciumchlorid getrocknete Verbindung ergab bei der Brombestimmung nach Carius folgende Zahlen:

0,1782 g Substanz gaben
0,0816 g Silberbromid.

Gefunden :	Berechnet für $C_{22}H_{19}O_3Br$:
Br : 19,49 %	19,46 %

Der Körper ist bei gewöhnlicher Temperatur in Benzol oder Aceton leicht löslich, ziemlich leicht in Äther, schwer dagegen in kochendem Ligroïn, aus dem er gleichfalls krystallisiert werden kann.

Kohlenoxydabspaltung.

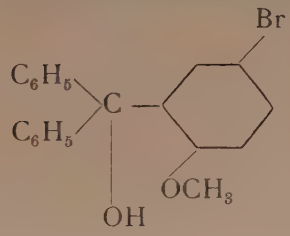
Bei Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure geht der eben beschriebene Ester unter Aufschäumen mit tief grüner Farbe in Lösung. Die Hauptmenge des Kohlenoxyds spaltet sich bei Zimmertemperatur ab. Zum Schluß wurde die Flüssigkeit langsam bis auf 60° erhitzt.

0,2070 g Substanz gaben nach Abzug der Luft 12 ccm feuchtes Kohlenoxyd bei 14° und 718 mm Druck.

Gefunden :	Berechnet für $C_{22}H_{19}O_3Br - CO$:
CO : 6,46 %	6,81 %

Wie man sieht, verläuft die Abspaltung sehr leicht und so gut wie quantitativ, ähnlich wie bei dem 2-Methoxy-5-chlortriphenylessigsäuremethylester (siehe Seite 56).

2-Methoxy-5-bromtriphenylcarbinol,



Das nach der Entcarbonylierung des Esters hinterbleibende nicht flüchtige Produkt wurde auch weiter untersucht. Dazu wurden 2 g Ester mit 20 ccm konzentrierter Schwefelsäure unter Umschütteln übergossen und einige Zeit stehen gelassen. Nach Beendigung der Reaktion wurde die tief grüne Lösung in Wasser gegossen, wobei die Färbung sofort verschwand und das Produkt ganz weiß ausfiel.

Das Rohprodukt, dessen Menge ca. 1,7 g betrug, wurde aus Ligroïn umkrystallisiert. Hierbei wurden farblose, glänzende, dicke Täfelchen oder Prismen erhalten, die bei 127°–128° schmolzen. Sie sind in kaltem Benzol sehr leicht, leicht auch in Äther, weniger in Methylalkohol oder Eisessig löslich. Von kalter konzentrierter Schwefelsäure werden sie mit intensiv grüner Farbe aufgenommen.

Die zweimal aus Ligroïn umkrystallisierte Substanz lieferte bei einer mit Bleichromat ausgeführten Verbrennung und einer Brombestimmung folgende Zahlen:

I. 0,1653 g Substanz gaben
0,3950 g Kohlendioxyd und
0,0725 g Wasser.

II. 0,1839 g Substanz gaben
0,0940 g Silberchromid.

	Gefunden:		Berechnet	
	I.	II.	für $C_{20}H_{17}O_2Br$:	für $C_{21}H_{19}O_2Br$:
C :	65,17 %	—	65,04 %	65,79 %
H :	4,87 %	—	4,60 %	4,96 %
Br :	—	21,75 %	21,68 %	20,87 %

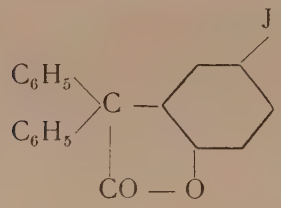
Nach diesen Analysenzahlen kann man schließen, daß auch in diesem Falle (s. S. 57) sich nicht der 2-Methoxy-5-bromtriphenylcarbinmethyläther =

$$C_{21}H_{19}O_2Br ,$$

sondern das 2-Methoxy-5-bromtriphenylcarbinol = $C_{20}H_{17}O_2Br$ gebildet hat.

Kondensation von Benzilsäure mit p-Jodphenol:

2-Oxy-5-jodtriphenylessigsäurelacton,



Ähnlich wie die beiden vorigen Halogenphenole, das p-Chlorphenol und p-Bromphenol, wurde zum Schluß auch das p-Jodphenol mit Benzilsäure kondensiert.

Es wurde also eine Mischung von 5 g (1 Molekül) Benzilsäure und 4,8 g (1 Molekül) p-Jodphenol, in 50 ccm Benzol gelöst, mit 3 ccm Zinntetrachlorid versetzt und 20 Minuten auf einem Wasserbade gekocht. Dabei bemerkte man, daß die Lösung sich tief braun,

fast schwarz färbte, und daß die Benzoldämpfe, die sich im Kühler kondensierten, rosaviolett erschienen. Diese Färbung rührte, wie leicht nachgewiesen werden konnte, von freiem Jod her, das sich im Laufe der Reaktion [1] abgespalten hatte. Das erhaltene Reaktionsgemisch wurde wie früher (s. Seite 48) zunächst drei- bis viermal mit salzsäurehaltigem Wasser, dann mit verdünnter Natriumcarbonatlösung kräftig durchgeschüttelt. Dabei fiel aus der Sodalösung ein weißer Niederschlag aus, der sich allmählich absetzte. Er wurde abfiltriert und für die spätere Untersuchung beiseite gestellt (s. unten).

Die so gereinigte Benzollösung hinterläßt beim Verdunsten eine krystallinische, braune Masse. Sie wurde in Äthylalkohol gelöst und durch Zusatz von Wasser in Form von gewöhnlich etwas gelblich gefärbten Prismen vom Schmelzpunkt 151°–152° erhalten.

Für die Analyse wurde diese Substanz noch einer Krystallisation aus Alkohol, in dem sie selbst beim Kochen ziemlich schwer löslich ist, unter Zusatz von Wasser unterworfen.

Jodbestimmung nach Carius:

0,1860 g Substanz gaben
0,1060 g Silberjodid.

Gefunden:	Berechnet für $C_{20}H_{13}O_2J$:
30,81 %	30,82 %

Diese Zahlen entsprechen dem erwarteten 2-Oxy-5-jodtriphenylessigsäurelacton.

Die Ausbeute an Rohprodukt betrug nur 1,4 g (27 % der theoretisch möglichen), also noch weniger

[1] p-Jodphenol, das in Benzollösung mit Zinntetrachlorid ohne Zusatz von Benzilsäure gekocht wurde, gab kein Jod ab.

als bei den vorherigen Kondensationen von p-Chlor- oder p-Bromphenol mit Benzilsäure.

Das Lacton ist bei gewöhnlicher Temperatur in Äther ziemlich leicht löslich, noch leichter in Benzol. Beim Kochen wird es auch von Ligroïn leicht gelöst; beim Erkalten der Lösung scheiden sich schöne, farblose Prismen aus. Man kann es auch aus Eisessig + Wasser in farblosen, zu Aggregaten vereinigten, prismatischen Täfelchen gewinnen.

Beim Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure färbt sich das Lacton bei höherer Temperatur bräunlich, indem Joddämpfe entweichen. Von kalter Schwefelsäure wird das Lacton kaum gelöst.

Wird das Lacton in siedender wäßrig-alkoholischer Kalilauge gelöst, der Alkohol weggekocht und die Lösung erkalten gelassen, so scheidet sich ein schwer lösliches Kaliumsalz ab.

Der beim Ausschütteln der Benzollösung mit Sodalösung ausgefallene Niederschlag (s. Seite 67), ein Natriumsalz, wurde in wenig Wasser gelöst. Bei Zusatz von verdünnter Salzsäure zu dieser klar filtrierten Lösung fiel ein weißes, *jodfreies Produkt* in einer Menge von etwa 1 g aus. Es krystallisiert aus Benzol + Ligroïn in weißen Blättchen, die um 227° schmelzen. Eine zweimal krystallisierte und bei 110° getrocknete Probe lieferte bei der Verbrennung folgende Zahlen:

0.1974 g Substanz gaben
0,5906 g Kohlendioxyd und
0,0890 g Wasser.

Gefunden:

C : 81,60 %
H : 5,01 %

Sowohl in seiner Zusammensetzung wie in seinen physikalischen Eigenschaften ähnelt der Körper dem chlorfreien Nebenprodukt aus o-Chlorphenol (s. S. 22) so sehr, daß er wohl als identisch damit betrachtet werden darf. Dafür spricht noch besonders, daß eine Mischung beider Substanzen den gleichen Schmelzpunkt wie die Komponenten aufwies. Wie schon erwähnt, ist die Konstitution dieser Verbindung noch fraglich.

Merkwürdigerweise bildet sich aber bei der Kondensation mit p-Jodphenol noch ein *zweites jodfreies Nebenprodukt*, das beim Ausschütteln des benzolischen Reaktionsgemisches mit Sodalösung in letztere übergeht und aus dieser *nicht* als Natriumsalz ausfällt, sondern sich erst als freie Säure ausscheidet, wenn die alkalische Lösung mit verdünnter Salzsäure übersättigt wird.

Diesen zweiten Körper, dessen Menge ungefähr 2 g betrug, einheitlich zu erhalten, gelang nicht. Er *scheint* identisch zu sein mit dem Nebenprodukt, das aus *para*-Chlor- oder Bromphenol gewonnen wurde. (s. Seite 49 resp. 62.)

Siedepunkt des p-Jodphenols.

Angaben über den Siedepunkt des p-Jodphenols liegen nicht vor. Unter gewöhnlichem Druck siedet es unter Zersetzung. Daher wurde sein Siedepunkt unter vermindertem Drucke bestimmt. Zu diesem Zwecke wurde reines, zweimal aus Wasser umkrystallisiertes p-Jodphenol, das bei 93° schmolz, aus einem Ölbade destilliert, wobei es unter 32 mm Druck bei der konstanten Temperatur von 160° unter ganz geringer Zersetzung (Rosafärbung) überging. Das Destillat besaß

denselben Schmelzpunkt wie das p-Jodphenol vor der Destillation, nämlich 93°, während Noelting und Stricker[1] sowie Wohlleben[2] 93° bis 94° und Rinkes[3] 92° fanden.

[1] Ber. d. D. chem. Ges. **20,** 3021 (1887).
[2] Ebenda, **42,** 4374 (1909).
[3] Rec. des Trav. chim. **30,** 95 (1911).

Lebenslauf.

Ich Stanislaus Borzuchowski, wurde am 15. Mai 1887 zu Plock (Russisch-Polen) als Sohn des Gutbesitzers Sigismund Borzuchowski und seiner Ehefrau Sophie, geb. Mościcka geboren. Ich gehöre der römisch-katholischen Konfession an.

Meine Schulbildung erhielt ich auf der Staatsrealschule in Warschau. Im Mai 1905 erfolgte meine Immatrikulation an der mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Freiburg (Schweiz). Hier wurde ich im Oktober 1910 zum Assistenten am II. Chemischen Laboratorium ernannt. Die mündliche Prüfung zur Erlangung der Doktorwürde bestand ich am 21. Januar 1911.

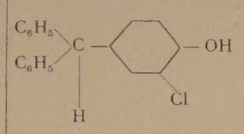
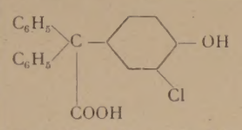
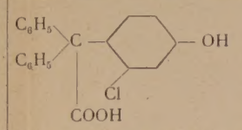
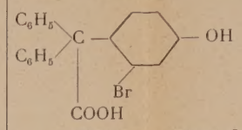
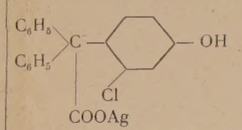
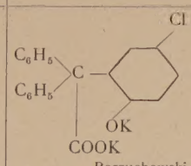
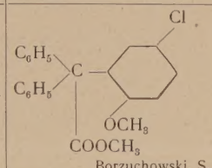
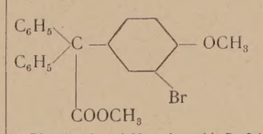
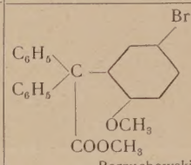
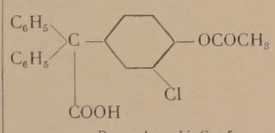
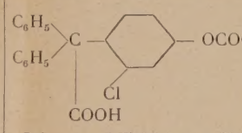
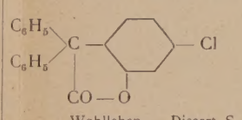
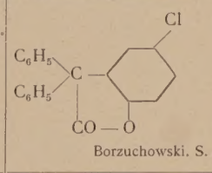
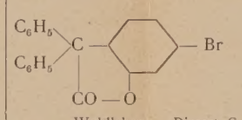
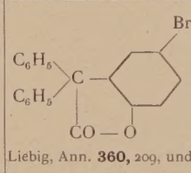
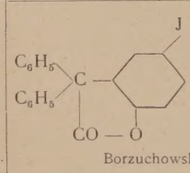
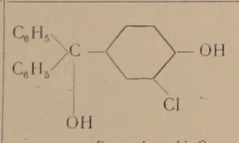
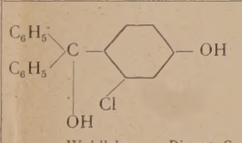
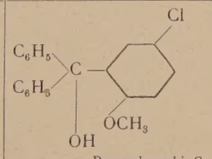
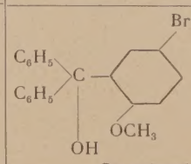
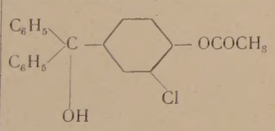
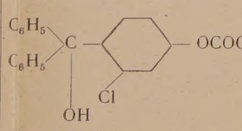
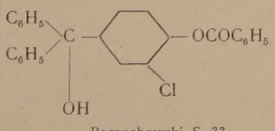
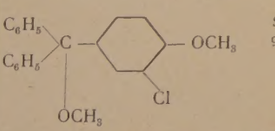
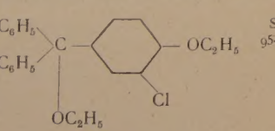
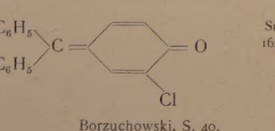
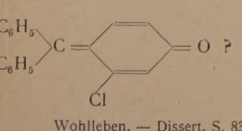
Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen folgender Herren Professoren:

Baumhauer, Bistrzycki, v. Estreicher, de Girard, Gockel und v. Kowalski.

Allen meinen hoch verehrten Lehrern sei auch hier mein aufrichtigster Dank ausgesprochen.

Freiburg (Schweiz). — St. Paulus-Druckerei.

Monohalogenderivate von Oxytriphenyl-Methanen, -Essigsäuren, -Carbinolen und Anhydriden derselben.

	Monochlorphenol			Monobromphenol			Monojodphenol
	Ortho	Meta	Para	Ortho	Meta	Para	Para
Methanderivat.	 Smp. 72° Borzuchowski. S. 46.						
Säuren.	 Smp. 189° Bistrzycki und Siemiradzki. B. **39,** 65 (1906).	 Smp. 221° Boisseau und Wohlleben. — Dissert. S. 68.			 Smp. 212° Wohlleben. — Dissert. S. 87.		
Salze.		 Wohlleben. — Dissert. S. 74.	 Borzuchowski. S. 52.				
Äther-Ester.			 Smp. 147-148° Borzuchowski. S. 54.	 Smp. 126° Bistrzycki und Nowakowski. B. **34,** 3067.		 Smp. 159-160° Borzuchowski. S. 53.	
Acetylprodukte.	 Smp. 196-197° Borzuchowski. S. 25.	 Smp. 226-227° Boisseau und Wohlleben. — Dissert. S. 77.					
Lactone.		 Smp. 115,5° Wohlleben. — Dissert. S. 86.	 Smp. 118-121° Borzuchowski. S. 47.		 Smp. 136-136,5° Wohlleben. — Dissert. S. 93.	 Smp. 130-131° Liebig, Ann. **360,** 209, und Borzuchowski. S. 61.	 Smp. 151-152° Borzuchowski. S. 66.
Carbinole.	 Smp. 123-125° Borzuchowski. S. 27.	 Smp. 104-105° Wohlleben. — Dissert. S. 78.	 Smp. 121-122° Borzuchowski. S. 56.			 Smp. 127-128° Borzuchowski. S. 55.	
Acetylprodukte.	 Smp. 146-147° Borzuchowski. S. 32.	 Smp. 147-148° Wohlleben. — Dissert. S. 82.					
Benzoylprodukte.	 Smp. 117-118° Borzuchowski. S. 33.						
Dimethyläther.	 Smp. 97-98° Borzuchowski. S. 34.						
Diäthyläther.	 Smp. 95-95 1/2° Borzuchowski. S. 36.						
Chinoide.	 Smp. 162 1/2° Borzuchowski. S. 40.	 Smp. 62-74° Wohlleben. — Dissert. S. 83.					